



①9 **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 100 21 165 A 1**

⑤1 Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**C 11 D 17/00**  
A 61 K 9/22  
A 61 K 9/52

②1 Aktenzeichen: 100 21 165.8  
②2 Anmeldetag: 29. 4. 2000  
④3 Offenlegungstag: 8. 11. 2001

**DE 100 21 165 A 1**

⑦1 Anmelder:  
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE.

⑦2 Erfinder:  
Dreja, Michael, Dr., 50931 Köln, DE; Rybinski,  
Wolfgang von, Dr., 40593 Düsseldorf, DE;  
Gassenmeier, Thomas, Dr., 40229 Düsseldorf, DE;  
Schmiedel, Peter, Dr., 40599 Düsseldorf, DE; Gerke,  
Thomas, Dr., 41468 Neuss, DE

⑤6 Entgegenhaltungen:

US 58 76 690 A  
US 50 98 684 A  
WO 00 51 724 A1

Pinnavaia, T.J., Bagshaw, S.A.: Mesoporöse Molekularsiebe aus Aluminiumoxid. In: Angew. Chem. 1996, Vol. 108, S. 1180-1183.;  
Pinnavaia, T.J., Prouzet, E.: Synthese mesoporöser Silicate mit wurmlochartigen Strukturmotiven unter Verwendung von nichtionischen Detergenzien: Steuerung der Porengröße durch Variation der Synthesetemperatur. In: Angew. Chem. 1997, Vol. 109, S. 533-536.;

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 System für die Freisetzung von Wirkstoffen

⑤7 Es wird ein System für die (kontrollierte) Freisetzung und/oder Aufnahme von Aktiv- und/oder Wirkstoffen, enthaltend ein mesoporöses Trägermaterial, beansprucht, in welchem ein oder mehrere Aktiv- und/oder Wirkstoffe eingebracht sind bzw. eingebracht werden können.

**DE 100 21 165 A 1**

**BEST AVAILABLE COPY**

## Beschreibung

- [0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein System für die (kontrollierte) Freisetzung von Wirk- und/oder Aktivstoffen, enthaltend ein poröses Trägermaterial, in welchem ein oder mehrere Wirk- und/oder Aktivstoffe eingelagert sind.
- [0002] Die Dosierung und Freisetzung von Aktiv- und Wirkstoffen kann, in Abhängigkeit vom jeweiligen Anwendungsgebiet, auf verschiedenartige Weise erfolgen. So können Aktiv- und Wirkstoffe direkt dem jeweiligen Anwendungszweck zugeführt werden, so dass diese Stoffe sofort verfügbar sind. Die zu dosierenden Stoffe können auch derart konfektioniert werden, daß sie verzögert, d. h. zeitverzögert oder an einem anderen Ort, freigesetzt werden.
- [0003] Insbesondere aus der pharmazeutischen Industrie sind verschiedene Freisetzungssysteme bekannt, die eine kontrollierte und/oder verzögerte Freisetzung der Aktivstoffe (pharmazeutische Wirkstoffe) ermöglichen. Bei einer kontrollierten Freisetzung werden die Aktiv- und/oder Wirkstoffe in dosierten Mengen freigesetzt. Die verzögerte Freisetzung bedeutet, dass der Wirkstoff erst einige Zeit nach der Dosierung freigesetzt wird.
- [0004] Substanzen, die kontrolliert oder zeitverzögert freigesetzt werden sollen, werden häufig in Form von Kapseln angeboten. Die Kapselwände haben einen solchen Aufbau, dass die Substanzen kontrolliert und/oder verzögert dosiert bzw. freigesetzt werden. Die Freisetzung kann entweder über semipermeable Membranen oder durch zeitverzögertes Auflösen beziehungsweise Zerstören der Kapselwände erfolgen.
- [0005] Die Freisetzungssysteme dienen auch dem Schutz von empfindlichen und leicht flüchtigen Substanzen, die in verkapselter Form vor Einflüssen von außen oder vorzeitiger Freisetzung geschützt werden.
- [0006] Dem Freisetzungsmechanismus entgegengesetzt sind Adsorptionsvorgänge. Bei diesen werden Komponenten aus der Umgebung von entsprechenden Materialien adsorbiert, d. h. chemisch oder physikalisch gebunden.
- [0007] In der britischen Patentanmeldung GB 2 296 261 A werden Zusammensetzungen zur Behandlung von Textilien beschrieben, die ein mesoporöses Molekularsieb in einer ausreichenden Menge, um schlechte Gerüche zu beseitigen, beinhalten. Das mesoporöse Molekularsieb hat eine Porengröße von etwa 15 Å bis etwa 100 Å mit einem Verhältnis Si-Atom zu Al-Atom > 50 : 1, vorzugsweise > 200 : 1 und insbesondere > 300 : 1. Die Teilchen haben eine Größe von etwa 1 µm bis etwa 50 µm. Die mesoporöse Struktur wird durch eine sogenannte Templatreaktion erhalten, d. h. das Molekularsieb wird aus geeigneten Si- und Al-Verbindungen in Gegenwart von Tensiden hergestellt. Derartige poröse kristalline Materialien werden beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung WO 91/111390 offenbart, wobei diese Materialien als Trägermaterialien für Katalysatoren eingesetzt werden.
- [0008] Im Hinblick auf die Vielfalt von Aktiv- und Wirkstoffen, die auf den unterschiedlichsten Gebieten eingesetzt und somit dosiert werden sollen, besteht ein ständiger Bedarf, weitere Freisetzungssysteme zu entwickeln. Überraschenderweise wurde festgestellt, dass ein Trägersystem, das eine mesoporöse Struktur hat, Aktiv- und/oder Wirkstoffe bindet und diese Stoffe zu einem gewünschten Zeitpunkt freisetzt.
- [0009] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demgemäß ein System für die (kontrollierte) Freisetzung und/oder Aufnahme von Aktiv- und/oder Wirkstoffen, enthaltend ein mesoporöses Trägermaterial, in welchem ein oder mehrere Aktiv- und/oder Wirkstoffe eingebracht sind bzw. eingebracht werden können.
- [0010] Das erfindungsgemäße Freisetzungssystem eignet sich zur Einarbeitung in eine Vielzahl von Mitteln, in denen entweder Aktiv- und/oder Wirkstoffe vor äußeren Einflüssen geschützt und/oder diese Stoffe kontrolliert oder verzögert freigesetzt werden sollen.
- [0011] Die Aktiv- und/oder Wirkstoffe können aus allen denkbaren Stoffen ausgewählt werden, die auf beliebigen Gebieten kontrolliert oder zeitverzögert freigesetzt werden sollen. Die Aktiv- und/oder Wirkstoffe im Sinne der vorliegenden Erfindung sind sowohl Substanzen, die fest im mesoporösen Trägermaterial verankert, also chemisch gebunden sind, und in gebundener Form ihre Aktivität entfalten können, oder die (zunächst im Trägermaterial eingeschlossen und dann) vom System frei gesetzt werden, um nach der Freisetzung ihre Aktivität zu entfalten, als auch Substanzen, die in freier Form unerwünscht sind bzw. unerwünschte Wirkungen aufweisen und vom System, d. h. vom mesoporösen Trägermaterial, aufgenommen und aus ihrer Umgebung entfernt werden.
- [0012] Als konkrete Beispiele für Aktiv- und/oder Wirkstoffe können z. B. Duftstoffe, Farbstoffe und Fluoreszenzmittel, Tenside, waschaktive Substanzen, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, UV-Schutzstoffe, Polymere, Schauminhibitoren, Vergrauungsinhibitoren, anorganische Salze, Hydrotrope, Silikonöle, Soil-release-Verbindungen, optische Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Einlaufverhinderer, Knitterschutzmittel, Farbübertragungsinhibitoren, antimikrobielle Wirkstoffe, Germizide, Fungizide, Antioxidantien, Korrosionsinhibitoren, Fettstoffe, Lecithin, Konservierungsmittel, Perlglanzmittel oder deren Gemische enthalten sein. Weiterhin können die Mittel Elektrolyte enthalten, vorzugsweise Natrium-, Magnesium- oder Calciumchlorid, sowie pH-Stellmittel, wie organische oder anorganische Säuren, Pharmazeutika, antibakterielle Substanzen, Biozide, Enzyme, Klebstoffkomponenten, wie Amine, kosmetische Wirkstoffe, wie Vitamine, rückfettende Substanzen, Öle, Kräuter- und Pflanzenextrakte, Mittel zur Textilpflege und Vor- oder Nachbehandlung bei der Wäsche und Reinigung, wie Weichspülkomponenten, Antistatika, Bügelhilfsmittel, Phobier- und Imprägniermittel, Quell- und Schiebefestmittel, Appreturmittel, genannt werden.
- [0013] Besonders bevorzugt sind als Aktiv- und Wirkstoffe solche Substanzen, die in Wasch- und Reinigungsmitteln bzw. in kosmetischen Produkten eine pflegende Wirkung zeigen. Beispiele für pflegende Komponenten sind Vitamine, wie Vitamin E (α-Tocopherol), Panthenol (Provitamin B5), Betakarotin (Provitamin A), Antischuppenmittel, UV-Schutzmittel, Emollients (kosmetische Öle), Silikonöle, Conditioner, Glycerin, Polymere für Festigungseffekte beim Haar, kationische Polymere, Komponenten zur Textilausrüstung und -veredelung, wie Imprägniermittel, Appretur, Avivagemittel, Schaumbooster, Komponenten für die Pflegeleichtausrüstung, Griffvarioren und Soil-Release-Ausrüstung, Antischaummittel, Antistatika, antimikrobielle und fungizide Mittel usw. und beliebige weitere Komponenten, die eine pflegende Wirkung auf Textilien, Haut und Haare haben.
- [0014] Als mesoporöse Trägermaterialien sind insbesondere oxidische Materialien, wie solche der Elemente Si, Al, B, Ge sowie der Gruppen IIIa, IIb, IVb, Vb, VIb des Periodensystems der Elemente Be, Sn, Pb, Bi, Co, Fe, Co, Ni, Ce, Mn oder Gemische davon geeignet.
- [0015] Vorzugsweise weist das erfindungsgemäß eingesetzte mesoporöse Trägermaterial eine solche Porenstruktur

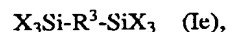
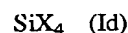
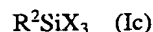
auf, das darüber die Freisetzung der eingebrachten Aktiv- und/oder Wirkstoffe gesteuert werden kann.

[0016] Die Aktiv- und/oder Wirkstoffe sind üblicherweise in den Poren des Trägermaterials eingelagert. Sie können physikalisch oder chemisch an die Oberfläche gebunden sein. In einer möglichen Ausführungsform weist die Oberfläche des porösen Trägermaterials funktionelle Gruppen auf, an welche die Aktiv- und/oder Wirkstoffe chemisch gebunden werden können.

[0017] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von mesoporösen Trägermaterialien mit darauf aufgetragenen Aktiv- und/oder Wirkstoffen, das dadurch gekennzeichnet ist, dass eine Oxidvorstufe in einem wässrigen Lösungsmittel in Gegenwart einer Tensidkomponente hydrolysiert wird, der sich bildende Niederschlag abfiltriert und anschließend calciniert wird.

[0018] Beispiele für geeignete Oxidvorstufen, die zur Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten Trägermaterialien eingesetzt werden können, sind Alkylsilane, Alkoxysilane, Alkylalkoxysilane, Organoalkoxysilane, wobei als Reste neben den Alkylgruppen, auch Allyl-, Aminoalkyl-, Hydroxyalkylgruppen usw. gebunden sein können. In einer bevorzugten Ausführungsform werden die Trägermaterialien unter Verwendung der in der EP-A-0 941 761 beschriebenen Organosilane hergestellt. Diese Organosilane und/oder deren Kondensationsprodukte werden in situ mit höchstens 4 Siliciumatomen aufgebaut.

[0019] Die verwendeten Organosilane besitzen vorzugsweise die allgemeinen Formeln 1a bis 1d



in denen  $R^1$  einen einwertigen, gegebenenfalls halogensubstituierten und gegebenenfalls durch Ethersauerstoffatome unterbrochenen Kohlenwasserstoffrest mit jeweils 1 bis 18 Kohlenstoffatomen oder ein Wasserstoffatom bedeutet,  $R^2$  die Bedeutungen von  $R^1$  hat oder einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen je Rest, der durch eine oder mehrere Gruppen der Formeln  $-NR^1$ -,  $-S$ -,  $-O$ -,  $-CO-O$ - unterbrochen sein kann und der mit ein oder mehreren Gruppen der Formeln  $-SH$ -,  $-OH$ -,  $-NR^1_2$ -,  $-Cl$ -,  $-COOH$ -,  $-O-CO-CR^3=CH_2$  substituiert sein kann, darstellt,  $R^3$  ein zweiwertiger Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder die Phenylengruppe ist und  $X$  eine Gruppe  $-OR^4$ , eine Acetoxy-, Amino-, Säureamid-, Oximinogruppe oder ein Chloratom bedeutet,  $R^4$  ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen je Rest, der durch Ethersauerstoffatome unterbrochen sein kann, bedeutet.

[0020] Beispiele für Reste  $R^1$  sind Alkylreste, wie der Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, 1-n-Butyl-, 2-n-Butyl-, iso-Butyl-, tert.-Butyl-, n-Pentyl-, iso-Pentyl-, neo-Pentyl-, tert. Pentylrest; Hexylreste, wie der n-Hexylrest; Heptylreste, wie der n-Heptylrest; Octylreste, wie der n-Octylrest und iso-Octylreste, wie der 2,2,4-Trimethylpentylrest; Nonylreste, wie der n-Nonylrest; Decylreste, wie der n-Decylrest; Dodecylreste, wie der n-Dodecylrest; Octadecylreste, wie der n-Octadecylrest; Cycloalkylreste, wie der Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Cycloheptylreste und Methylcyclohexylreste; Arylreste, wie der Phenyl-, Naphthyl- und Anthryl- und Phenanthrylrest; Alkarylreste, wie o-, m-, p-Tolylreste; Xyllylreste und Ethylphenylreste; und Aralkylreste, wie der Benzylrest, der  $\alpha$ - und der  $\beta$ -Phenylethylrest.

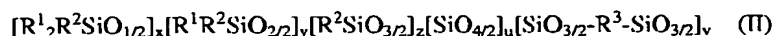
[0021] Bevorzugt sind die Alkylreste mit 1 bis 10, insbesondere bis 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere der Methyl- und Ethylrest. Beispiele für Alkylreste  $R^1$ , die durch ein Ethersauerstoffatom substituiert sind, sind der Methoxyethyl- und Ethoxyethylrest. Beispiele für halogenierte Reste  $R^1$  sind Halogenalkylreste, wie der 3,3,3-Trifluor-n-propylrest, der 2,2,2,2',2'-Hexafluorisopropylrest, der Heptafluorisopropylrest und Halogenarylreste, wie der o-, m- und p-Chlorphenylrest.

[0022] Beispiele für aliphatisch ungesättigte Reste  $R^1$  sind Alkenylreste, wie der Vinyl-, 5-Hexenyl-, 2,4-Divinylcyclohexylethyl-, 2-Propenyl-, Allyl-, 3-Butenyl- und 4-Pentenylrest; und Alkinyreste, wie der Ethinyl-, Propargyl- und 2-Propinylrest.

[0023] Bevorzugte Reste  $R^2$  sind Reste der Formeln  $-(CH_2)_s-SH$ -,  $-(CH_2)_s-OH$ -,  $-(CH_2)_s-Cl$ -,  $-(CH_2)_t-COOH$ -,  $-(CH_2)_s-NH(C_6H_{11})$ -,  $-(CH_2)_s-NH_2$ -,  $-(CH_2)_s-NH(CH_3)$ -,  $-(CH_2)_s-NH-(CH_2)_s-NH_2$ -,  $-(CH_2)_s-O-(CH_2)_s-CH_3$ -,  $-(CH_2)_s-[O-(CH_2)_t-O-(CH=CH_2)-(CH_2)_s-O-CO-CH=CH_2]$ , wobei  $s$  die Werte 1, 2, 3, 4, 5 oder 6 und  $t$  die Werte 1 bis 18, insbesondere 6 bis 12 bedeuten.

[0024] Durchschnittlich weist  $X$  mindestens den Wert 2,05, vorzugsweise mindestens 2,1, insbesondere mindestens 2,3 berechnet pro Molekül Organosilan der allgemeinen Formeln 1a bis 1e auf.

[0025] Die Organosilanzusammensetzung wird vorzugsweise so gewählt, dass das als Hüllwand gebildete Organopolysiloxan der allgemeinen Formel II



entspricht, in der  $x$  0 bis 60 Mol%,  $y$  0 bis 95 Mol%,  $z$  0 bis 100 Mol%,  $u$  0 bis 50 Mol% und  $v$  0 bis 100 Mol% bedeuten und,  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  die oben angegebenen Bedeutungen besitzen.

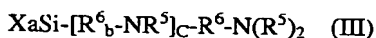
[0026] Vorzugsweise bedeuten  $x$  0 bis 30 Mol%,  $y$  0 bis 50 Mol%,  $z$  50 bis 100 Mol%,  $u$  0 bis 20 Mol% und  $v$  0 bis 50 Mol%.

[0027] Die Hydrolyse und Polykondensation kann auch in Gegenwart von Katalysatoren durchgeführt werden. Die Katalysatoren können sauer oder basisch sein, bevorzugt werden basische Katalysatoren verwendet.

[0028] Beispiele für basische Hydrolyse- und Kondensationskatalysatoren sind Aminosilane, durch Hydrolyse Ammo-

niak freisetzende Verbindungen, wie Divinyltetramethyldisilazan, Hexamethyldisilazan, organische Aminverbindungen wie n-Hexylamin, Triethylamin, Diethylamin, Tributylamin, Piperidin, Diazabicyclooctan, organische Hydroxide, insbesondere quaternäre Kohlenwasserstoffammoniumhydroxide, wie Tetramethylammoniumhydroxid, Tetrabutylammoniumhydroxid, Trimethylbenzylammoniumhydroxid und anorganische Hydroxide wie Natriumhydroxid, Lithiumhydroxid, Kaliumhydroxid, sowie ein Gemisch der o. g. Verbindungen.

[0029] Besonders bevorzugt als basische Katalysatoren sind die Aminosilane der allgemeinen Formel III,



in der

$\text{R}^5$  ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen je Rest,  $\text{R}^6$  einen zweiwertigen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, a die Werte 1, 2 oder 3, b die Werte 1, 2, 3 oder 4 und c die Werte 0, 1, 2 oder 3 bedeuten und X die vorstehenden Bedeutungen aufweist.

[0030] Die Aminosilane der allgemeinen Formel III werden in das die Hüllwand bildende Organopolysiloxan eingebaut. Dadurch kann die Polarität der die Hüllwand bildenden Organopolysiloxane beeinflusst werden. Vorzugsweise bedeutet X Methoxy- oder Alkoxyreste.

[0031] Bevorzugte Beispiele für Aminosilane der allgemeinen Formel III sind Aminopropyltrimethoxysilan, Aminoethylaminopropyltrimethoxysilan und N-Cyclohexylaminopropyltrimethoxysilan.

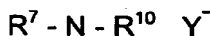
[0032] Bei der Hydrolyse und Kondensation wird der Katalysator vorzugsweise in Mengen von 0,1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Organosilane und/oder deren Kondensationsprodukte der allgemeinen Formeln Ia bis Ie eingesetzt. Die basischen Katalysatoren können den Organosilanen und/oder deren Kondensationsprodukten oder der wässrigen Phase (Varianten (A) und (B)) oder nicht mit Wasser mischbaren flüssigen Phase (Variante (C)) zugesetzt werden.

[0033] Die Reste  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$ ,  $\text{R}^5$  und  $\text{R}^6$  sowie die Indices a, b, c, m, n, u, v, x, y und z können in den vorstehenden Formeln unabhängig voneinander jeweils gleich oder verschieden sein.

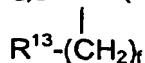
[0034] Als Tenside, in deren Gegenwart die mesoporösen Trägermaterialien hergestellt werden können, kommen insbesondere kationische und nichtionische Tenside in Betracht.

[0035] Beispiele für kationischen Tenside sind quaternäre Ammoniumverbindungen, kationische Polymere und Emulgatoren, wie sie auch in Haarpflegemitteln und auch in Mitteln zur Textilavivage eingesetzt werden, wie z. B. quaternäre Imidazoliniumverbindungen, protonierten Alkylaminverbindungen, quaternisierten Proteinhydrolysaten, Polyquaternium-Polymeren, kationischen quaternären Zuckerderivaten, kationischen Alkylpolyglucoside, kationischen Polyacrylaten, Copolymeren von PVP und Dimethylaminomethacrylat, Copolymeren von Vinylimidazol und Vinylpyrrolidon, Aminosilicon-polymeren und -copolymeren, polyquaternierten Polymeren, kationischen Biopolymeren auf Chitinbasis und deren Derivate, kationischen Silikonölen, Alkylamidoaminen, quaternären Esterverbindungen sowie beliebigen Gemischen der voranstehenden.

[0036] Geeignete Beispiele sind quaternäre Ammoniumverbindungen der Formeln (IV) und (V),



(IV)

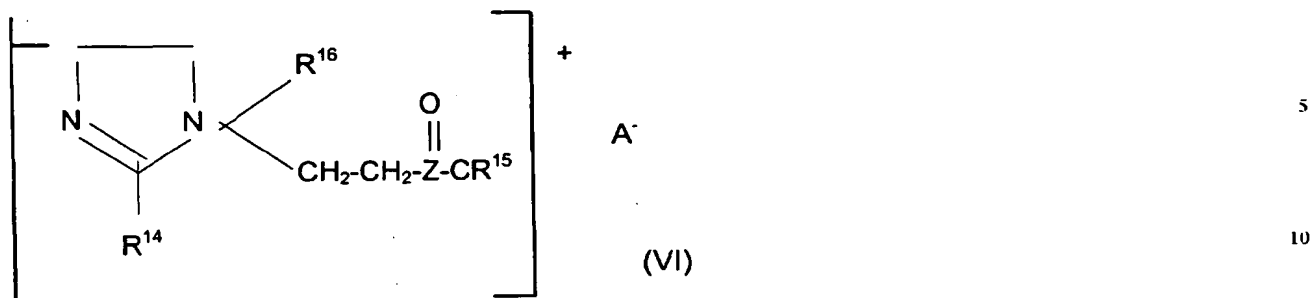


(V)

wobei  $\text{R}^7$  und  $\text{R}^8$  für einen acyclischen Alkylrest mit 12 bis 24 Kohlenstoffatomen,  $\text{R}^9$  für einen gesättigten  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$  Alkyl- oder Hydroxyalkylrest steht,  $\text{R}^{10}$  entweder gleich  $\text{R}^7$ ,  $\text{R}^8$  oder  $\text{R}^9$  ist und  $\text{COR}^{11}$  und  $\text{COR}^{12}$  jeweils für einen aliphatischen Acylrest mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen mit 0, 1, 2 oder 3 Doppelbindungen steht sowie  $\text{R}^{13}$  für H oder OH steht, wobei d, e und f jeweils unabhängig voneinander den Wert 1, 2 oder 3 haben können und Y entweder ein Halogenid-, Methosulfat-, Methophosphat- oder Phosphation ist, sowie Mischungen dieser Verbindungen. Besonders bevorzugt sind Verbindungen, die Alkylreste mit 16 bis 18 Kohlenstoffatomen enthalten.

[0037] Beispiele für kationische Verbindungen der Formel (IV) sind Didecyldimethylammoniumchlorid, Ditalgdime-thylammoniumchlorid oder Dihexadecylammoniumchlorid. Beispiele für Verbindungen der Formel (IV) sind Methyl-N-(2-hydroxyethyl)-N,N-di(talgacyl-oxyethyl)ammonium-methosulfat, Bis-(palmitoyl)-ethyl-hydroxyethyl-methylammo-nium-methosulfat oder Methyl-N,N-bis(acyloxyethyl)-N-(2-hydroxyethyl)ammoniummethosulfat. Werden quater-nierte Verbindungen der Formel (V) eingesetzt, die ungesättigte Alkylketten aufweisen, sind die Acylgruppen bevorzugt, deren korrespondierenden Fettsäuren eine Jodzahl zwischen 5 und 25, vorzugsweise zwischen 10 und 25 und insbeson-dere zwischen 15 und 20 aufweisen und die ein cis/trans-Isomerenverhältnis (in Gew.-%) von 30 : 70, vorzugsweise grö-ßer als 50 : 50 und insbesondere größer als 70 : 30 haben.

[0038] Neben den oben beschriebenen quaternären Verbindungen können auch andere bekannte Verbindungen einge-setzt werden, wie beispielsweise quaternäre Imidazoliniumverbindungen der Formel (VI)



wobei  $\text{R}^{14}$  und  $\text{R}^{15}$  jeweils einen gesättigten Alkylrest mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen,  $\text{R}^{16}$  einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder H bedeutet und Z eine NH-Gruppe oder Sauerstoff bedeutet und A ein Anion ist.

[0039] Weitere geeignete quaternäre Verbindungen sind durch Formel (VII) beschrieben,



wobei  $\text{R}^{11}$  für eine  $\text{C}_{1-4}$  Alkyl-, Alkenyl- oder Hydroxyalkylgruppe steht,  $\text{R}^{18}$  und  $\text{R}^{19}$  jeweils unabhängig ausgewählt eine  $\text{C}_{8-28}$  Alkylgruppe darstellt und g eine Zahl zwischen 0 und 5 ist.

[0040] Neben den Verbindungen der Formeln (IV) bis (VII) können auch kurzkettige, wasserlösliche, quaternäre Ammoniumverbindungen eingesetzt werden, wie Trihydroxyethylmethylammonium-methosulfat oder die Alkyltrimethylammoniumchloride und -bromide, Dialkyldimethylammoniumchlorid und -bromide sowie Trialkylmethylammoniumchloride und -bromide, z. B. Cetyltrimethylammoniumchlorid, Stearyltrimethylammoniumchlorid, Distearyltrimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylbenzylammoniumchlorid, Tricetyltrimethylammoniumchlorid und Hexadecyltrimethylammoniumbromid.

[0041] Auch protonierte Alkylaminverbindungen sowie die nicht quaternierten, protonierten Vorstufen der kationischen Emulgatoren sind geeignet.

[0042] Weitere erfindungsgemäß verwendbare kationische Verbindungen stellen die quaternisierten Proteinhydrolysate dar, z. B. quaternisiertes Weizenprotein-hydrolysat Gluadin® WQ, Gluadin® WQT (Hersteller: Cognis Deutschland GmbH).

[0043] Zu den geeigneten kationischen Polymeren zählen die Polyquaternium-Polymere, wie sie im CTFA Cosmetic Ingredient Dictionary (The Cosmetic, Toiletry and Fragrance, Inc., 1997) beschrieben werden. Beispiele sind insbesondere kationische Cellulosederivate, die auch als Merquats bezeichneten Polymere Polyquaternium-6, Polyquaternium-7; Polyquaternium-10-Polymere (Ucare Polymer JR 400; Amerchol; ), Polyquaternium-4-Copolymere, wie Pfropfcopolymere mit einem Cellulosegerüst und quaternären Ammoniumgruppen, die über Allyldimethylammoniumchlorid gebunden sind, kationische Guarderivate, wie Guarhydroxypropyltrimoniumchlorid, z. B. Cosmedia Guar (Hersteller: Cognis Deutschland GmbH), kationische quaternäre Zuckerderivate, z. B. das Handelsprodukt Glucquat®100, gemäß CTFA-Nomenklatur ein "Lauryl Methyl Gluceth-10 Hydroxypropyl Dimonium Chloride", kationische Alkylpolyglucoside (APG-Derivate), kationische Polyacrylate, wie Eudragit® RL 30 D (Hersteller: Röhm), Copolymere von PVP und Dimethylaminomethacrylat, Copolymere von Vinylimidazol und Vinylpyrrolidon, Aminosiliconpolymere und -copolymere.

[0044] Ebenfalls einsetzbar sind polyquaternierte Polymere (z. B. Luviquat Care von BASF) und auch kationische Biopolymere auf Chitinbasis und deren Derivate, beispielsweise das unter der Handelsbezeichnung Hydagen DCMF, CMFP, HCMG (Hersteller: Cognis Deutschland GmbH) erhältliche Chitosan sowie Chitosan-Derivate.

[0045] Erfindungsgemäß ebenfalls geeignet sind kationische Silikonöle wie beispielsweise die im Handel erhältlichen Produkte Q2-7224 (Hersteller: Dow Corning; ein stabilisiertes Trimethylsilylamodimethicon), Dow Corning 929 Emulsion (enthaltend ein hydroxyl-amino-modifiziertes Silicon, das auch als Amodimethicone bezeichnet wird), SM-2059 (Hersteller: General Electric), SLM-55067 (Hersteller: Wacker), Abil®-Quat 3270 und 3272 (Hersteller: Th. Goldschmidt; diquaternäre Polydimethylsiloxane, Quaternium-80), sowie Silikonquat Tegopren® 6922 (Hersteller: Th. Goldschmidt).

[0046] Auch Alkylamidoamine, insbesondere Fettsäureamidoamine wie das unter der Bezeichnung Tego Amid® S 18 erhältliche Stearylamidopropyltrimethylamin sind einsetzbar.

[0047] Weiterhin einsetzbar und ebenfalls sehr gut biologisch abbaubar sind quaternäre Esterverbindungen, sogenannte "Esterquats", wie die unter dem Warenzeichen Stepanex® vertriehenen Methylhydroxyalkyldialkylalkoxyalkylammoniummethosulfate oder die unter Dehyquat® bekannten Produkte von Cognis.

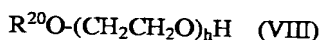
[0048] Geeignete nichtionische Tenside sind beispielsweise ausgewählt aus alkoxylierten Fettalkohole, wie Fettalkoholpolyethylenglycolether, Fettalkoholpolyethylen/polypropylenglycolether und Mischether, die ggf. endgruppenverschlossen sein können, Copolymeren aus Ethylenoxid und Propylenoxid, Hydroxyalkylpolyethylenglycolether, Alkylglykosiden, Aminoxyden, Fettsäurealkanolamiden, Polyhydroxyfettsäureamiden sowie beliebigen Gemischen der voranstehenden.

[0049] Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Al-

kohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z. B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C<sub>12-14</sub>-Alkohole mit 3 EO bis 7 EO, C<sub>9-11</sub>-Alkohol mit 7 EO, C<sub>13-15</sub>-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C<sub>12-18</sub>-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C<sub>12-14</sub>-Alkohol mit 3 EO und C<sub>12-18</sub>-Alkohol mit 7 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO. Auch nichtionische Tenside, die EO- und PO-Gruppen zusammen im Molekül enthalten, sind erfindungsgemäß einsetzbar. Hierbei können Blockcopolymere mit EO-PO-Blockeinheiten bzw. PO-EO-Blockeinheiten eingesetzt werden, aber auch EO-PO-EO-Copolymere bzw. PO-EO-PO-Copolymere. Selbstverständlich sind auch gemischt alkoxylierte Niotenside einsetzbar, in denen EO- und PO-Einheiten nicht blockweise sondern statistisch verteilt sind. Solche Produkte sind durch gleichzeitige Einwirkung von Ethylen- und Propylenoxid auf Fettalkohole erhältlich.

[0050] Besonders bevorzugte Beispiele alkoxylierte Fettalkohole sind die Fettalkoholpolyethylenglycolether, Fettalkoholpolyethylen/polypropylenglycolether und Mischether, die ggf. endgruppenverschlossen sein können sowie Copolymere aus Ethylenoxid und Propylenoxid.

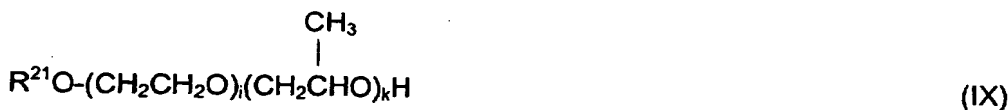
[0051] Beispiele für Fettalkoholpolyethylenglycolether sind solche mit der Formel (VIII)



in der R<sup>20</sup> für eine linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen und h für Zahlen von 1 bis 5 steht.

[0052] Die genannten Stoffe stellen bekannte Handelsprodukte dar. Typische Beispiele sind Anlagerungsprodukte von durchschnittlich 2 bzw. 4 Mol Ethylenoxid an technischen C<sub>12/14</sub>-Kokosfettalkohol (Dehydol® LS-2 bzw. LS-4, Fa. Cognis Deutschland GmbH) oder Anlagerungsprodukte von durchschnittlich 4 Mol Ethylenoxid an C<sub>14/15</sub>-Oxoalkohole (Dobanol® 45-4, Fa. Shell). Die Produkte können eine konventionelle oder auch eingeeengte Homologenverteilung aufweisen.

[0053] Unter Fettalkoholpolyethylen/polypropylenglycolethern sind nichtionische Tenside der Formel (IX) zu verstehen,



in der R<sup>21</sup> für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, i für Zahlen von 1 bis 0 und k für Zahlen von 1 bis 4 steht.

[0054] Auch diese Stoffe stellen bekannte Handelsprodukte dar. Typische Beispiele sind Anlagerungsprodukte von durchschnittlich 5 Mol Ethylenoxid und 4 Mol Propylenoxid an technischen C<sub>12/14</sub>-Kokosfettalkohol (Dehydol® LS-54, Fa. Cognis Deutschland GmbH), oder 6,4 Mol Ethylenoxid und 1,2 Mol Propylenoxid an technischen C<sub>10/14</sub>-Kokosfettalkohol (Dehydol® LS-980, Fa. Cognis Deutschland GmbH).

[0055] Unter Mischethern sind endgruppenverschlossene Fettalkoholpolyglycolether mit der Formel (X) zu verstehen



in der R<sup>22</sup> für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, l für Zahlen von 1 bis 10, m für 0 oder Zahlen von 1 bis 4 und R<sup>23</sup> für einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder einen Benzylrest steht.

[0056] Typische Beispiele sind Mischether der Formel (X), in der R<sup>22</sup> für einen technischen C<sub>12/14</sub>-Kokosalkylrest, l für 5 bzw. 10, m für 0 und R<sup>23</sup> für eine Butylgruppe steht (Dehypon® LS-54 bzw. LS-104, Fa. Cognis Deutschland GmbH). Die Verwendung von butyl- bzw. benzylgruppenverschlossenen Mischethern ist aus anwendungstechnischen Gründen besonders bevorzugt.

[0057] Unter Hydroxyalkylpolyethylenglykolethern versteht man Verbindungen mit der allgemeinen Formel (XI)



in der R<sup>24</sup> für Wasserstoff oder einen geradkettigen Alkylrest mit 1 bis 16 C-Atomen, R<sup>25</sup> für einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 4 bis 8 C-Atomen, R<sup>26</sup> für Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 16 C-Atomen und n für eine Zahl von 7 bis 30

stehen, mit der Maßgabe, daß die Gesamtzahl der in R<sup>24</sup> und R<sup>25</sup> enthaltenen C-Atome 6 bis 16 beträgt.

[0058] Außerdem können als weitere nichtionische Tenside auch Alkylglykoside der allgemeinen Formel R<sup>27</sup>O(G)<sub>x</sub>

eingesetzt werden, in der  $R^{27}$  einen primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G das Symbol ist, das für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Oligomerisierungsgrad x, der die Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl zwischen 1 und 10; vorzugsweise liegt x bei 1, 2 bis 1,4.

[0059] Eine weitere Klasse nichtionischer Tenside, die insbesondere in festen Mitteln eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette.

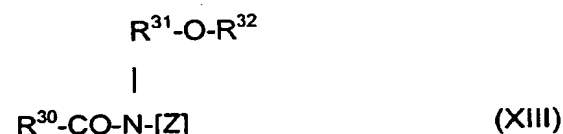
[0060] Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein.

[0061] Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel XII,



in der  $R^{28}CO$  für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen,  $R^{29}$  für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht. Bei den Polyhydroxyfettsäureamiden handelt es sich um bekannte Stoffe, die üblicherweise durch reduktive Aminierung eines reduzierenden Zuckers mit Ammoniak, einem Alkylamin oder einem Alkanolamin und nachfolgende Acylierung mit einer Fettsäure, einem Fettsäurealkylester oder einem Fettsäurechlorid erhalten werden können.

[0062] Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel XIII,



in der  $R^{30}$  für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen,  $R^{31}$  für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und  $R^{32}$  für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, wobei  $C_{1-4}$ -Alkyl- oder Phenylreste bevorzugt sind und [Z] für einen linearen Polyhydroxyalkylrest steht, dessen Alkylkette mit mindestens zwei Hydroxylgruppen substituiert ist, oder alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder propoxylierte Derivate dieses Restes.

[0063] [Z] wird vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines Zuckers erhalten, beispielsweise Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose. Die N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-substituierten Verbindungen können dann beispielsweise durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden.

[0064] Die Herstellung der Trägermaterialien kann in saurem oder alkalischem Milieu durchgeführt werden. In Abhängigkeit vom pH-Wert lässt sich die Porenstruktur einstellen. So können z. B. bei Durchführen der Reaktion im alkalischen Milieu, vorzugsweise unter Einsatz von kationischen Verbindungen wie Cetrytrimethylammoniumbromid als Templat üblicherweise hexagonale Strukturen, d. h. es bilden sich lange Kanäle, die einen optimalen Durchtritt für die eingelagerten Substanzen und damit freizusetzenden Aktiv- und Wirkstoffe, aufweisen. Durch Variation des pH-Wertes zwischen pH 11 und pH 10 lassen sich ausserdem die Grösse der Poren in einem begrenzten Grössenbereich massschneiden.

[0065] Die Reaktion wird üblicherweise in einem Überschuss an Lösungsmittel durchgeführt. Durch die geeignete Wahl der Tensidkomponente sowie durch Wahl des Tensid-Silikat-Verhältnisses können Polykondensationsprodukte mit hexagonalen, kubischen, vesikulären oder lamellaren Poren erhalten werden, wobei die Porengröße in dem Bereich zwischen 2 und 50 nm liegen kann. Kleine Porengrößen werden bevorzugt dann erhalten, wenn niedermolekulare Tenside verwendet werden. Große Poren erhält man durch Verwendung von amphiphilen Blockcopolymeren wie EO-PO-EO-Polymeren.

[0066] Der einzulagernde Aktiv- und/oder Wirkstoff kann unmittelbar bei der Herstellungsreaktion der mesoporösen Trägermaterialien eingebaut werden oder nachträglich in das mesoporöse Trägermaterial eingebracht werden.

[0067] In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung erfolgt die Hydrolyse der Oxidvorstufe bereits in Gegenwart der Aktivsubstanz. Erfolgt die Hydrolyse in Gegenwart der einzulagernden Aktiv- und/oder Wirkstoffe gebildet, so kann die Größenordnung der Poren durch diese Stoffe beeinflusst werden.

[0068] In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird zunächst das mesoporöse Trägermaterial hergestellt und anschließend wird die Aktiv- und/oder Wirksubstanz in an sich bekannter Weise auf das erhaltene Material aufgebracht.

[0069] In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird die Freisetzung der Stoffe durch die Porenstruktur und/oder -größe des Trägermaterials gesteuert.

[0070] Die Freisetzung von chemisch nicht am Trägermaterial verankerten Substanzen erfolgt dabei durch Diffusion aus den hochgeordneten (meist hexagonalen) Porenstrukturen. Die Freisetzung von festverankerten Substanzen kann z. B. durch Hydrolyse der Bindung in einem geeigneten Medium und nachfolgende Diffusion aus den hochgeordneten Poren stattfinden.

[0071] Bei der Herstellung der Trägermaterialien kann durch gezielte Einstellung der Porengröße der Freisetzungsmechanismus und die -geschwindigkeit eingestellt werden. Dies ist vor allem über die Wahl des verwendeten Tensids bzw.

die einzulagernde Substanz möglich. Auch durch Veränderung der Porengeometrie (z. B. kubisch-bikontinuierlich oder lamellar anstelle hexagonal kann die Freisetzungskinetik kontrolliert werden.

[0072] In einer bevorzugten Ausführungsform können die Porenwände derart modifiziert werden, dass sie eine Verankerungsmöglichkeit, wie funktionelle Gruppen, für die Aktiv- und/oder Wirkstoffe, wie Enzyme, aufweisen. Eine derartige Modifikation der Porenwände hätte den Vorteil, dass empfindliche Substanzen wie die Enzyme an die Porenwände gebunden sind und durch andere Komponenten nicht zerstört werden. Die Modifizierung kann entweder in situ, d. h. bei der Umsetzung von Oxidvorstufen im Reaktionsmedium in Gegenwart von Tensiden durch geeignete Wahl organosubstituierter Oxidvorstufen erhalten werden. Alternativ kann eine Modifizierung nach Calcinieren durch Umsetzung mit Organosiliciumverbindungen erzeugt werden. Dabei lassen sich sowohl hydrophile Modifizierungen (z. B. mit Aminoethyltrimethoxysilan) oder hydrophobe Modifizierungen (z. B. mit Octadecyltrichlorsilan) des mesoporösen Oxidmaterials erzeugen.

[0073] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demgemäß die Verwendung der erfindungsgemäßen Freisetzungs- bzw. Adsorptionssysteme in Wasch- und Reinigungsmitteln, in Mitteln zur Haut- und Haarreinigung und -pflege, auf Oberflächen, in Klebstoffen, in Farbstoffpartikeln, Kosmetika, Shampoos, Conditioner, (Raum)beduftungsmitteln, WC-Gelen, Spachtelmassen, Fugenmassen, Füllstoffen, Klebbandern, Duftkerzen, auf Oberflächen usw.

[0074] Neben den erfindungsgemäß eingesetzten Freisetzungssystemen können derartige Mittel alle üblichen sonstigen Inhaltsstoffe enthalten, die in derartigen Mitteln vorliegen können.

[0075] In einer möglichen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden die Wasch- und Reinigungsmittel zum Reinigen von harten Oberflächen einschließlich zur Geschirreinigung eingesetzt. Mittel zur Reinigung von harten Oberflächen sind in der Regel flüssig bis gelförmig.

[0076] In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden die Wasch- und Reinigungsmittel zur Textilbehandlung eingesetzt. Beispiele für Mittel zur Textilbehandlung sind Textilwaschmittel, wie Universalwaschmittel und Feinwaschmittel, Textilverbehandlungsmittel und Fleckenbehandlungsmittel, sowie Nachbehandlungsmittel, wie Weichspüler. In einer weiteren Ausgestaltung sind die Mittel zur Textilbehandlung Kombinationsprodukte, die gleichzeitig die Komponenten für die Textilreinigung und Textilpflege enthalten, z. B. ein Universal- oder Feinwaschmittel, das Komponenten für die Textilpflege in Form des erfindungsgemäßen Freisetzungssystems enthalten.

[0077] Noch ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Mittel zur Pflege und Reinigung der Haut, das übliche in solchen Mitteln enthaltene Komponenten enthält, dadurch gekennzeichnet, dass ferner ein Freisetzungssystem aus einem mesoporösen Trägermaterial und einem oder mehreren darauf aufgebraute Wirk- und/oder Aktivstoffe(n) enthalten ist.

[0078] Noch ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Mittel zur Pflege und Reinigung der Haut, das übliche in solchen Mitteln enthaltene Komponenten enthält, dadurch gekennzeichnet, dass es ein mesoporöses Trägermaterial enthält, das ggf. einen oder mehrere darauf aufgebraute Wirk- und/oder Aktivstoffe aufweist, das dazu geeignet ist Substanzen, die sich auf der Haut befinden bzw. von dieser abgesondert werden, aufzunehmen.

[0079] Als Beispiele für Mittel zur Pflege und Reinigung der Haut sind flüssige und stückförmige Wasch-, Dusch- und Badepräparate, Körpercremes und Lotionen, Bräunungsmittel, Gesichtscremes, Augenpflegemittel, Gesichtswasser und auch die Produkte der dekorativen Kosmetik, wie Lippenstifte und Lip-Gloss, Make-up und Gesichtspuder, Wimperntusche, Eyeliner, Kajalstifte, Lidschattenpräparate, Nagelpflegemittel, usw. zu nennen. Weitere Beispiele sind sogenannte Kombinationsprodukte, die gleichzeitig eine reinigende und eine pflegenden Wirkung auf die Haut haben, z. B. Hautreinigungsmittel, die das erfindungsgemäße Freisetzungssystem, worin als Aktivstoffe Wirkstoffe mit rückfettenden und/oder pflegenden Eigenschaften auf dem porösen Trägermaterial aufgebracht sind, enthalten.

[0080] Noch ein weiterer Gegenstand ist ein Mittel zur Reinigung und Pflege von Haaren, enthaltend übliche Inhaltsstoffe, das dadurch gekennzeichnet ist, das ein Freisetzungssystem aus einem porösen Trägermaterial und einem oder mehreren darauf aufgebraute Wirk- und/oder Aktivstoffe enthält.

[0081] Beispiele für Mittel zum Mittel zur Reinigung und Pflege von Haaren sind Haarshampoos, Haarpflegemittel wie Frisiercremes, -lotionen und -gele, Haarfestiger, Haarsprays, Haarpomade, Haarspülungen und Kurpackungen, Haarverformungsmittel, Haarfärbemittel und Blondiermittel. Weitere Beispiele sind sogenannte Kombinationsprodukte, die gleichzeitig eine reinigende und eine pflegenden Wirkung auf die Haare haben, z. B. Haarshampoos, in denen pflegenden Substanzen als Aktivstoffe auf dem porösen Trägermaterial aufgebracht sind.

[0082] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Wasch- und Reinigungsmittel, das neben üblichen Inhaltsstoffen ein Freisetzungssystem aus einem mesoporösen Trägermaterial und einem oder mehreren darauf aufgebrauten Wirk- und/oder Aktivstoffe enthält.

[0083] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Wasch- und Reinigungsmittel, das neben üblichen Inhaltsstoffen ein mesoporöses Trägermaterial enthält, das gegebenenfalls einen oder mehrere darauf aufgebraute Wirk- und/oder Aktivstoffe aufweist und dazu geeignet ist, Substanzen, die sich auf dem zu reinigenden Substrat befinden, aufzunehmen.

[0084] Derartige Mittel können in flüssiger bis gelförmiger oder auch in fester Form vorliegen und in beliebiger, für den jeweiligen Anwendungszweck vorteilhaften Form konfektioniert werden.

[0085] Liegen die Mittel in flüssiger bis gelförmiger Form vor, so handelt es sich in der Regel um wässrige Zubereitungen, die ggf. noch weitere, mit Wasser mischbare organische Lösungsmittel sowie Verdickungsmittel enthalten. Zu den mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmitteln zählen z. B. Hydrophilierungsmittel. Die Herstellung von flüssigen bis gelförmigen Zubereitungen kann kontinuierlich oder batchweise durch einfaches Vermischen der Bestandteile, ggf. bei erhöhter Temperatur erfolgen.

[0086] Beispiele für Hydrophilierungsmittel sind ein- oder mehrwertigen Alkohole, Alkanolamine oder Glycoether, sofern sie mit Wasser mischbar sind. Vorzugsweise werden die Hydrophilierungsmittel ausgewählt aus Ethanol, n- oder i-Propanol, Butanolen, Ethylenglykoldimethylether, Ethylenglykoldiethylether, Ethylenglykolpropylether, Ethylenglykolmono-n-butylether, Diethylenglykol-methylether, Diethylenglykoldiethylether, Propylenglykoldimethyl-, -ethyl- oder -propyl-ether, Dipropylenglykolmonomethyl-, oder -ethylether, Di-isopropylenglykolmonomethyl-, oder -ethylether, Me-



thoxy-, Ethoxy- oder Butoxytriglykol, 1-Butoxyethoxy-2-propanol, 3-Methyl-3-methoxybutanol, Propylen-glykol-t-butylether Alkohole, insbesondere C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkanole, Glykole, Polyethylenglykole, vorzugsweise mit einem Molekulargewicht zwischen 100 und 100 000, insbesondere zwischen 200 und 10 000, und Polyole, wie Sorbitol und Mannitol, sowie bei Raumtemperatur flüssiges Polyethylenglykol, Carbonsäureester, Polyvinylalkohole, Ethylenoxid-Propylenoxid-Blockcopolymeren sowie beliebige Gemische der voranstehenden.

[0087] Zur Einstellung der Viskosität können einer flüssigen Zusammensetzung ein oder mehrere bzw. Verdickungssysteme zugesetzt werden. Die Viskosität der Zusammensetzungen kann mit üblichen Standardmethoden (beispielsweise Brookfield-Viskosimeter RVD-VII bei 20 U/min und 20°C, Spindel 3) gemessen werden und liegt vorzugsweise im Bereich von 100 bis 5000 mPas. Bevorzugte Zusammensetzungen haben Viskositäten von 200 bis 4000 mPas, wobei Werte zwischen 400 und 2000 mPas besonders bevorzugt sind.

[0088] Geeignete Verdicker sind anorganische oder polymere organische Verbindungen. Es können auch Gemische aus mehreren Additiven eingesetzt werden.

[0089] Zu den anorganischen Verdickern zählen beispielsweise Polykieselsäuren, Tonmineralien wie Montmorillonite, Zeolithe, Kieselsäuren und Bentonite.

[0090] Die organischen Verdicker stammen aus den Gruppen der natürlichen Polymere, der abgewandelten natürlichen Polymere und der vollsynthetischen Polymere. Diese auch Quell(ungs)mittel genannten, meist hochmolekularen Stoffe, saugen die Flüssigkeiten auf, quellen dabei und gehen schließlich in zähflüssige echte oder kolloide Lösungen über.

[0091] Aus der Natur stammende Polymere, die als Verdicker Verwendung finden, sind beispielsweise Agar-Agar, Carrageen, Tragant, Gummi arabicum, Alginate, Pektine, Polyosen, Guar-Mehl, Johannisbrotbaumkernmehl, Stärke, Dextrine, Gelatine und Casein.

[0092] Abgewandelte Naturstoffe stammen vor allem aus der Gruppe der modifizierten Stärken und Cellulosen, beispielsweise hier Carboxymethylcellulose und andere Celluloseether, Hydroxyethyl- und -propylcellulose sowie Kernmehlether genannt.

[0093] Eine große Gruppe von Verdickern, die breite Verwendung in den unterschiedlichsten Anwendungsgebieten finden, sind die vollsynthetischen Polymere wie Polyacryl- und Polymethacryl-Verbindungen, Vinylpolymere, Polycarbonsäuren, Polyether, Polyimine, Polyamide und Polyurethane.

[0094] Die Verdicker können in einer Menge bis zu 10 Gew.-%, vorzugsweise von 0,05 bis 5 Gew.-%, und besonders bevorzugt von 0,1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die fertige Zusammensetzung, enthalten sein.

[0095] Darüber hinaus können auch tensidische Verdicker eingesetzt werden, z. B. Alkylpolyglycoside, wie C<sub>8-10</sub>-Alkylpolyglucosid (APG® 220, Hersteller: Cognis Deutschland GmbH); C<sub>12-14</sub>-Alkylpolyglucosid (APG® 600, Hersteller: Cognis Deutschland GmbH).

[0096] Zu den in fester Form vorliegenden Mittel zählen z. B. Pulver, Kompaktate, wie Granulate und Formkörper (Tabletten). Die einzelnen Formen können nach aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren hergestellt werden, wie durch Sprühtrocknung, Granulation und Verpressen. Die in fester Form vorliegenden Mittel können auch in geeigneten Verpackungssystemen verpackt werden, wobei das Verpackungssystem vorzugsweise eine Feuchtigkeitsdampfdurchlässigkeit von 0,1 g/m<sup>2</sup>/Tag bis weniger als 20 g/m<sup>2</sup>/Tag aufweist, wenn das Verpackungssystem bei 23°C und einer relativen Gleichgewichtsfeuchtigkeit von 85% gelagert wird.

[0097] Die Mittel können alle für den jeweiligen Anwendungszweck üblichen Inhaltsstoffe enthalten. Es können auch die oben als Aktiv- und Wirkstoffe genannten Substanzen in freier Form sowie die genannten Tenside und kationischen Verbindungen eingearbeitet werden.

[0098] Als weitere Inhaltsstoffe für Wasch- und Reinigungsmittel sind beispielsweise Tenside und Gerüstsubstanzen (Builder) zu nennen.

[0099] Als Tenside können anionische, nichtionische, kationische, amphotere und zwitterionische Tenside eingesetzt werden. Als Beispiele für nichtionische und kationische Tenside kann auf die oben genannten Tenside, die zur Herstellung des porösen Trägermaterials eingesetzt werden können, verwiesen werden.

[0100] Als anionische Tenside werden beispielsweise solche vom Typ der Sulfonate und Sulfate eingesetzt. Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen dabei vorzugsweise C<sub>9-13</sub>-Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d. h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C<sub>12-18</sub>-Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch Alkansulfonate, die aus C<sub>12-18</sub>-Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse bzw. Neutralisation gewonnen werden. Ebenso sind auch die Ester von  $\alpha$ -Sulfofettsäuren (Estersulfonate), z. B. die  $\alpha$ -sulfonierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren geeignet.

[0101] Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester der C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkohole, beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub>-Oxoalkohole und diejenigen Halbesther sekundärer Alkohole dieser Kettenlängen bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind Alk(en)ylsulfate der genannten Kettenlänge, welche einen synthetischen, auf petrochemischer Basis hergestellten geradkettigen Alkylrest enthalten. Aus waschtechnischem Interesse sind die C<sub>12</sub>-C<sub>16</sub>-Alkylsulfate und C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub>-Alkylsulfate sowie C<sub>14</sub>-C<sub>15</sub>-Alkylsulfate bevorzugt. Auch 2,3-Alkylsulfate, welche beispielsweise gemäß den US-Patentschriften 3,234,258 oder 5,075,041 hergestellt werden und als Handelsprodukte der Shell Oil Company unter dem Namen DAN® erhalten werden können, sind geeignete Aniontenside.

[0102] Weitere geeignete Aniontenside sind sulfurierte Fettsäureglycerinester. Unter Fettsäureglycerinestern sind die Mono-, Di- und Triester sowie deren Gemische zu verstehen, wie sie bei der Herstellung durch Veresterung von einem Monoglycerin mit 1 bis 3 Mol Fettsäure oder bei der Umesterung von Triglyceriden mit 0,3 bis 2 Mol Glycerin erhalten werden. Bevorzugte sulfurierte Fettsäureglycerinester sind dabei die Sulfierprodukte von gesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, beispielsweise der Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Myristinsäure, Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure oder Behensäure.

[0103] Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweig-

ten C<sub>7-21</sub>-Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte C<sub>9-11</sub>-Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C<sub>12-18</sub>-Fettalkohole mit 1 bis 4 EO, sind geeignet. Sie werden in Reinigungsmitteln aufgrund ihres hohen Schaumverhaltens nur in relativ geringen Mengen, beispielsweise in Mengen von 1 bis 5 Gew.-%, eingesetzt.

[0104] Weitere geeignete Anion tenside sind auch die Salze der Alkylsulfobornsteinsäure, die auch als Sulfosuccinate oder als Sulfobornsteinsäureester bezeichnet werden und die Monoester und/oder Diester der Sulfobornsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen. Bevorzugte Sulfosuccinate enthalten C<sub>8-18</sub>-Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Insbesondere bevorzugte Sulfosuccinate enthalten einen Fettalkoholrest, der sich von ethoxylierten Fettalkoholen ableitet, die für sich betrachtet nichtionische Tenside darstellen (Beschreibung siehe unten). Dabei sind wiederum Sulfosuccinate, deren Fettalkohol-Reste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit eingengter Homologenverteilung ableiten, besonders bevorzugt. Ebenso ist es auch möglich, Alk(en)ylbornsteinsäure mit vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alk(en)ylkette oder deren Salze einzusetzen.

[0105] Als weitere anionische Tenside kommen insbesondere Seifen in Betracht, die insbesondere in pulverförmigen Mitteln und bei höheren pH-Werten eingesetzt werden. Geeignet sind gesättigte und ungesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, hydrierte Erucasäure und Behensäure sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z. B. Kokos-, Palmkern-, Olivenöl- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische.

[0106] Die anionischen Tenside einschließlich der Seifen können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin, vorliegen. Vorzugsweise liegen die anionischen Tenside in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze, insbesondere in Form der Natriumsalze vor.

[0107] Als weitere Tenside kommen sogenannte Gemini-Tenside in Betracht. Hierunter werden im allgemeinen solche Verbindungen verstanden, die zwei hydrophile Gruppen und zwei hydrophobe Gruppen pro Molekül besitzen. Diese Gruppen sind in der Regel durch einen sogenannten "Spacer" voneinander getrennt. Dieser Spacer ist in der Regel eine Kohlenstoffkette, die lang genug sein sollte, daß die hydrophilen Gruppen einen ausreichenden Abstand haben, damit sie unabhängig voneinander agieren können. Derartige Tenside zeichnen sich im allgemeinen durch eine ungewöhnlich geringe kritische Micellkonzentration und die Fähigkeit, die Oberflächenspannung des Wassers stark zu reduzieren, aus. In Ausnahmefällen werden jedoch unter dem Ausdruck Gemini-Tenside nicht nur dimere, sondern auch trimere Tenside verstanden.

[0108] Geeignete Gemini-Tenside sind beispielsweise sulfatierte Hydroxymischether Dimeralkoholbis- und Trimeralkohol-tris-sulfate und -ethersulfate. Endgruppenverschlossene dimere und trimere Mischether zeichnen sich insbesondere durch ihre Bi- und Multifunktionalität aus. So besitzen die genannten endgruppenverschlossenen Tenside gute Netzzeigenschaften und sind dabei schaumarm, so daß sie sich insbesondere für den Einsatz in maschinellen Wasch- oder Reinigungsverfahren eignen. Eingesetzt werden können aber auch Gemini-Polyhydroxyfettsäureamide oder Poly-Polyhydroxyfettsäureamide.

[0109] Als zwitterionische Tenside werden solche oberflächenaktiven Verbindungen bezeichnet, die im Molekül mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und mindestens eine -COO<sup>-</sup> oder -SO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Gruppe tragen. Besonders geeignete zwitterionische Tenside sind die sogenannten Betaine wie die N-Alkyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosalkyl-dimethylammoniumglycinat, N-Acyl-aminopropyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosacylaminopropyl-dimethylammoniumglycinat, und 2-Alkyl-3-carboxymethyl-3-hydroxyethyl-imidazoline mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacylaminoethylhydroxyethylcarboxymethylglycinat. Ein bevorzugtes zwitterionisches Tensid ist das unter der CTA-Bezeichnung Cocamidopropyl Betaine bekannte Fettsäureamid-Derivat.

[0110] Unter ampholytischen Tensiden werden solche oberflächenaktiven Verbindungen verstanden, die außer einer C<sub>8-18</sub>-Alkyl- oder -Acylgruppe im Molekül mindestens eine freie Aminogruppe und mindestens eine -COOH- oder -SO<sub>3</sub>H-Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind. Beispiele für geeignete ampholytische Tenside sind N-Alkylglycine, N-Alkylpropionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkyliminodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkylaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminoessigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe. Besonders bevorzugte ampholytische Tenside sind das N-Kokosalkylaminopropionat, das Kokosacylaminoethylaminopropionat und das C<sub>12-18</sub>-Acylsarcosin.

[0111] Wasch- und Reinigungsmittel können ebenfalls alle üblicherweise für derartige Mittel geeigneten Gerüststoffe enthalten, insbesondere Zeolithe, Silikate, Carbonate, organische Cobuilder und – wo keine ökologischen Vorurteile gegen ihren Einsatz bestehen – auch die Phosphate.

[0112] Geeignete kristalline, schichtförmige Natriumsilikate besitzen die allgemeine Formel NaMSi<sub>x</sub>O<sub>2x+1</sub> · H<sub>2</sub>O, wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate der angegebenen Formel sind solche, in denen M für Natrium steht und x die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl β- als auch δ-Natriumdisilikate Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub> · yH<sub>2</sub>O bevorzugt.

[0113] Einsetzbar sind auch amorphe Natriumsilikate mit einem Modul Na<sub>2</sub>O : SiO<sub>2</sub> von 1 : 2 bis 1 : 3,3, vorzugsweise von 1 : 2 bis 1 : 2,8 und insbesondere von 1 : 2 bis 1 : 2,6, welche löseverzögert sind und Sekundärwascheigenschaften aufweisen. Die Löseverzögerung gegenüber herkömmlichen amorphen Natriumsilikaten kann dabei auf verschiedene Weise, beispielsweise durch Oberflächenbehandlung, Compoundierung, Kompaktierung/Verdichtung oder durch Über-trocknung hervorgerufen worden sein. Im Rahmen dieser Erfindung wird unter dem Begriff "amorph" auch "röntgenamorph" verstanden. Dies heißt, daß die Silikate bei Röntgenbeugungsexperimenten keine scharfen Röntgenreflexe liefern, wie sie für kristalline Substanzen typisch sind, sondern allenfalls ein oder mehrere Maxima der gestreuten Röntgenstrahlung, die eine Breite von mehreren Gradeinheiten des Beugungswinkels aufweisen. Es kann jedoch sehr wohl sogar zu besonders guten Buildereigenschaften führen, wenn die Silikatpartikel bei Elektronenbeugungsexperimenten ver-schene oder sogar scharfe Beugungsmaxima liefern. Dies ist so zu interpretieren, daß die Produkte mikrokristalline Be-reiche der Größe 10 bis einige Hundert nm aufweisen, wobei Werte bis max. 50 nm und insbesondere bis max. 20 nm be-vorzugt sind. Insbesondere bevorzugt sind verdichtete/kompaktierte amorphe Silikate, compoundingierte amorphe Silikate

und übertrocknete röntgenamorphe Silikate.

[0114] Feinkristalliner, synthetischer und gebundenes Wasser enthaltender Zeolith ist vorzugsweise Zeolith A und/oder P. Als Zeolith P wird Zeolith MAP® (Handelsprodukt der Firma Crosfield) besonders bevorzugt. Geeignet sind jedoch auch Zeolith X sowie Mischungen aus A, X und/oder P.

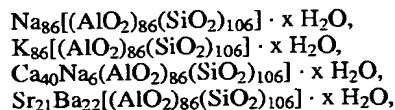
[0115] Als weitere bevorzugt eingesetzte und besonders geeignete Zeolithe sind Zeolithe vom Faujasit-Typ zu nennen. Zusammen mit den Zeolithen X und Y gehört das Mineral Faujasit zu den Faujasit-Typen innerhalb der Zeolith-Strukturgruppe 4, die durch die Doppelsechsring-Untereinheit D6R gekennzeichnet ist (Vergleiche Donald W. Breck: "Zeolite Molecular Sieves", John Wiley & Sons, New York, London, Sydney, Toronto, 1974, Seite 92). Zur Zeolith-Strukturgruppe 4 zählen neben den genannten Faujasit-Typen noch die Mineralien Chabazit und Gmelinit sowie die synthetischen Zeolithe R (Chabazit-Typ), S (Gmelinit-Typ), L und ZK-5. Die beiden letztgenannten synthetischen Zeolithe haben keine mineralischen Analoga.

[0116] Zeolithe vom Faujasit-Typ sind aus  $\beta$ -Käfigen aufgebaut, die tetrahedral über D6R-Untereinheiten verknüpft sind, wobei die  $\beta$ -Käfige ähnlich den Kohlenstoffatomen im Diamanten angeordnet sind. Das dreidimensionale Netzwerk der Zeolithe vom Faujasit-Typ weist Poren von 2,2 und 7,4 Å auf, die Elementarzelle enthält darüberhinaus 8 Kavitäten mit ca. 13 Å Durchmesser und läßt sich durch die Formel  $\text{Na}_{86}[(\text{AlO}_2)_{66}(\text{SiO}_2)_{106}] \cdot 264 \text{H}_2\text{O}$  beschreiben. Das Netzwerk des Zeolith X enthält dabei ein Hohlraumvolumen von ungefähr 50%, bezogen auf den dehydratisierten Kristall, was den größten Leerraum aller bekannten Zeolithe darstellt (Zeolith Y: ca. 48% Hohlraumvolumen, Faujasit: ca. 47% Hohlraumvolumen). (Alle Daten aus: Donald W. Breck: "Zeolite Molecular Sieves", John Wiley & Sons, New York, London, Sydney, Toronto, 1974, Seiten 145, 176, 177).

[0117] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung kennzeichnet der Begriff "Zeolith vom Faujasit-Typ" alle drei Zeolithe, die die Faujasit-Untergruppe der Zeolith-Strukturgruppe 4 bilden. Neben dem Zeolith X sind auch Zeolith Y und Faujasit sowie Mischungen dieser Verbindungen erfindungsgemäß einsetzbar, wobei der reine Zeolith X bevorzugt ist. Auch Mischungen oder Cokristallisate von Zeolithen des Faujasit-Typs mit anderen Zeolithen, die nicht zwingend der Zeolith-Strukturgruppe 4 angehören müssen, sind einsetzbar.

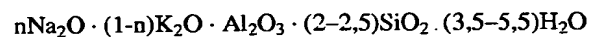
[0118] Die Aluminiumsilikate, die eingesetzt werden können, sind kommerziell erhältlich, und die Methoden zu ihrer Darstellung sind in Standardmonographien beschrieben.

[0119] Beispiele für kommerziell erhältliche Zeolithe vom X-Typ können durch die folgenden Formeln beschrieben werden:



in denen x Werte zwischen 0 und 276 annehmen kann und die Porengrößen von 8,0 bis 8,4 Å aufweisen.

[0120] Kommerziell erhältlich und im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt einsetzbar ist beispielsweise auch ein Co-Kristallisat aus Zeolith X und Zeolith A (ca. 80 Gew.-% Zeolith X), das von der Firma CONDEA Augusta S.p.A. unter dem Markennamen VEGOBOND AX® vertrieben wird und durch die Formel



beschrieben werden kann. Der Zeolith kann dabei sowohl als Gerüststoff in einem granularen Compound eingesetzt, als auch zu einer Art "Abpuderung" der gesamten zu verpressenden Mischung verwendet werden, wobei üblicherweise beide Wege zur Inkorporation des Zeoliths in das Vorgemisch genutzt werden. Geeignete Zeolithe weisen eine mittlere Teilchengröße von weniger als 10 µm (Volumenverteilung; Meßmethode: Coulter Counter) auf und enthalten vorzugsweise 18 bis 22 Gew.-%, insbesondere 20 bis 22 Gew.-% an gebundenem Wasser.

[0121] Selbstverständlich ist auch ein Einsatz der allgemein bekannten Phosphate als Buildersubstanzen möglich, sofern ein derartiger Einsatz nicht aus ökologischen Gründen vermieden werden sollte. Unter der Vielzahl der kommerziell erhältlichen Phosphate haben die Alkalimetallphosphate unter besonderer Bevorzugung von Pentanatrium- bzw. Pentakaliumtriphosphat (Natrium- bzw. Kaliumtripolyphosphat) in der Wasch- und Reinigungsmittel-Industrie die größte Bedeutung.

[0122] Alkalimetallphosphate ist dabei die summarische Bezeichnung für die Alkalimetall- (insbesondere Natrium- und Kalium-) -Salze der verschiedenen Phosphorsäuren, bei denen man Metaphosphorsäuren  $(\text{HPO}_3)_n$  und Orthophosphorsäure  $\text{H}_3\text{PO}_4$  neben höhermolekularen Vertretern unterscheiden kann. Die Phosphate vereinen dabei mehrere Vorteile in sich: Sie wirken als Alkaliträger, verhindern Kalkbeläge auf Maschinenteilen bzw. Kalkinkrustationen in Geweben und tragen überdies zur Reinigungsleistung bei.

[0123] Als organische Cobuilder können insbesondere Polycarboxylate/Polycarbonsäuren, polymere Polycarboxylate, Asparaginsäure, Polyacetale, Dextrine, weitere organische Cobuilder (siehe unten) sowie Phosphonate eingesetzt werden. Diese Stoffklassen werden nachfolgend beschrieben.

[0124] Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die in Form ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren, wobei unter Polycarbonsäuren solche Carbonsäuren verstanden werden, die mehr als eine Säurefunktion tragen. Beispielsweise sind dies Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen.

[0125] Auch die Säuren an sich können eingesetzt werden. Die Säuren besitzen neben ihrer Builderwirkung typischerweise auch die Eigenschaft einer Säuerungskomponente und dienen somit auch zur Einstellung eines niedrigeren und

milderen pH-Wertes von Wasch- oder Reinigungsmitteln. Insbesondere sind hierbei Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen aus diesen zu nennen.

[0126] Als Builder sind weiter polymere Polycarboxylate geeignet, dies sind beispielsweise die Alkalimetallsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 500 bis 70000 g/mol.

[0127] Bei den für polymere Polycarboxylate angegebenen Molmassen handelt es sich im Sinne dieser Schrift um gewichtsmittlere Molmassen  $M_w$  der jeweiligen Säureform, die grundsätzlich mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt wurden, wobei ein UV-Detektor eingesetzt wurde. Die Messung erfolgte dabei gegen einen externen Polyacrylsäure-Standard, der aufgrund seiner strukturellen Verwandtschaft mit den untersuchten Polymeren realistische Molgewichtswerte liefert. Diese Angaben weichen deutlich von den Molgewichtsangaben ab, bei denen Polystyrolsulfonsäuren als Standard eingesetzt werden. Die gegen Polystyrolsulfonsäuren gemessenen Molmassen sind in der Regel deutlich höher als die in dieser Schrift angegebenen Molmassen.

[0128] Geeignete Polymere sind insbesondere Polyacrylate, die bevorzugt eine Molekülmasse von 2000 bis 20000 g/mol aufweisen. Aufgrund ihrer überlegenen Löslichkeit können aus dieser Gruppe wiederum die kurzkettigen Polyacrylate, die Molmassen von 2000 bis 10000 g/mol, und besonders bevorzugt von 3000 bis 5000 g/mol, aufweisen, bevorzugt sein.

[0129] Geeignet sind weiterhin copolymere Polycarboxylate, insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Ihre relative Molekülmasse, bezogen auf freie Säuren, beträgt im allgemeinen 2000 bis 70000 g/mol, vorzugsweise 20000 bis 50000 g/mol und insbesondere 30000 bis 40000 g/mol.

[0130] Die (co-)polymeren Polycarboxylate können entweder als Pulver oder als wäßrige Lösung eingesetzt werden. Der Gehalt der Mittel an (co-)polymeren Polycarboxylaten beträgt vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-%, insbesondere 3 bis 10 Gew.-%.

[0131] Zur Verbesserung der Wasserlöslichkeit können die Polymere auch Allylsulfonsäuren, wie beispielsweise Allyloxybenzolsulfonsäure und Methallylsulfonsäure, als Monomer enthalten.

[0132] Insbesondere bevorzugt sind auch biologisch abbaubare Polymere aus mehr als zwei verschiedenen Monomereinheiten, beispielsweise solche, die als Monomere Salze der Acrylsäure und der Maleinsäure sowie Vinylalkohol bzw. Vinylalkohol-Derivate oder die als Monomere Salze der Acrylsäure und der 2-Alkylallylsulfonsäure sowie Zucker-Derivate enthalten.

[0133] Weitere bevorzugte Copolymere sind solche, die als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze bzw. Acrolein und Vinylacetat aufweisen.

[0134] Ebenso sind als weitere bevorzugte Buildersubstanzen polymere Aminodicarbonsäuren, deren Salze oder deren Vorläufersubstanzen zu nennen. Besonders bevorzugt sind Polyasparaginsäuren bzw. deren Salze und Derivate.

[0135] Weitere geeignete Buildersubstanzen sind Polyacetale, welche durch Umsetzung von Dialdehyden mit Polyolcarbonsäuren, welche 5 bis 7 C-Atome und mindestens 3 Hydroxylgruppen aufweisen, erhalten werden können. Bevorzugte Polyacetale werden aus Dialdehyden wie Glyoxal, Glutaraldehyd, Terephthalaldehyd sowie deren Gemischen und aus Polyolcarbonsäuren wie Gluconsäure und/oder Glucoheptonsäure erhalten.

[0136] Weitere geeignete organische Buildersubstanzen sind Dextrine, beispielsweise Oligomere bzw. Polymere von Kohlenhydraten, die durch partielle Hydrolyse von Stärken erhalten werden können. Die Hydrolyse kann nach üblichen, beispielsweise säure- oder enzymkatalysierten Verfahren durchgeführt werden. Vorzugsweise handelt es sich um Hydrolyseprodukte mit mittleren Molmassen im Bereich von 400 bis 500000 g/mol. Dabei ist ein Polysaccharid mit einem Dextrose-Äquivalent (DE) im Bereich von 0,5 bis 40, insbesondere von 2 bis 30 bevorzugt, wobei DE ein gebräuchliches Maß für die reduzierende Wirkung eines Polysaccharids im Vergleich zu Dextrose, welche ein DE von 100 besitzt, ist. Brauchbar sind sowohl Maltodextrine mit einem DE zwischen 3 und 20 und Trockenglucosesirupe mit einem DE zwischen 20 und 37 als auch sogenannte Gelbdextrine und Weißdextrine mit höheren Molmassen im Bereich von 2000 bis 30000 g/mol.

[0137] Bei den oxidierten Derivaten derartiger Dextrine handelt es sich um deren Umsetzungsprodukte mit Oxidationsmitteln, welche in der Lage sind, mindestens eine Alkoholfunktion des Saccharidrings zur Carbonsäurefunktion zu oxidieren. Ein an C<sub>6</sub> des Saccharidrings oxidiertes Produkt kann besonders vorteilhaft sein.

[0138] Auch Oxydisuccinate und andere Derivate von Disuccinaten, vorzugsweise Ethylendiamindisuccinat, sind weitere geeignete Cobuilder. Dabei wird Ethylendiamin-N,N'-disuccinat (EDDS) bevorzugt in Form seiner Natrium- oder Magnesiumsalze verwendet. Weiterhin bevorzugt sind in diesem Zusammenhang auch Glycerindisuccinate und Glycerintrisuccinate. Geeignete Einsatzmengen liegen in zeolithhaltigen und/oder silicathaltigen Formulierungen bei 3 bis 15 Gew.-%.

[0139] Weitere brauchbare organische Cobuilder sind beispielsweise acetylierte Hydroxycarbonsäuren bzw. deren Salze, welche gegebenenfalls auch in Lactonform vorliegen können und welche mindestens 4 Kohlenstoffatome und mindestens eine Hydroxygruppe sowie maximal zwei Säuregruppen enthalten.

[0140] Eine weitere Substanzklasse mit Cobuildereigenschaften stellen die Phosphonate dar. Dabei handelt es sich insbesondere um Hydroxyalkan- bzw. Aminoalkanphosphonate. Unter den Hydroxyalkanphosphonaten ist das 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat (HEDP) von besonderer Bedeutung als Cobuilder. Es wird vorzugsweise als Natriumsalz eingesetzt, wobei das Dinatriumsalz neutral und das Tetranatriumsalz alkalisch (pH 9) reagiert. Als Aminoalkanphosphonate kommen vorzugsweise Ethylendiamintetramethylenphosphonat (EDTMP), Diethylentriaminpentamethylenphosphonat (DTPMP) sowie deren höhere Homologe in Frage. Sie werden vorzugsweise in Form der neutral reagierenden Natriumsalze, z. B. als Hexanatriumsalz der EDTMP bzw. als Hepta- und Octa-Natriumsalz der DTPMP, eingesetzt. Als Builder wird dabei aus der Klasse der Phosphonate bevorzugt HEDP verwendet. Die Aminoalkanphosphonate besitzen zudem ein ausgeprägtes Schwermetallbindevermögen. Dementsprechend kann es, insbesondere wenn die Mittel auch Bleiche enthalten, bevorzugt sein, Aminoalkanphosphonate, insbesondere DTPMP, einzusetzen, oder Mischungen aus den ge-

nannten Phosphonaten zu verwenden.

[0141] Darüber hinaus können alle Verbindungen, die in der Lage sind, Komplexe mit Erdalkalitionen auszubilden, als Cobuilder eingesetzt werden.

[0142] Als Enzyme, die auch als auf Trägermaterialien aufgebrachte Wirk- und Aktivstoffe eingesetzt werden können, kommen solche aus der Klasse der Oxidasen, Proteasen, Lipasen, Cutinasen, Amylasen, Pullulanasen, Cellulasen, Hemicellulasen, Xylanasen und Peroxidasen sowie deren Gemische in Frage, beispielsweise Proteasen wie BLAP®, Optimase®, Opticlean®, Maxacal®, Maxapem®, Alcalase®, Esperase® und/oder Savinase®, Amylasen wie Termamyl®, Amylase-LT®, Maxamyl®, Duramyl® und/oder Purafect® OxAm, Lipasen wie Lipolase®, Lipomax®, Lumafast® und/oder Lipozym®, Cellulasen wie Celluzyme® und oder Carezyme®. Besonders geeignet sind aus Pilzen oder Bakterien, wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Streptomyces griseus*, *Humicola lanuginosa*, *Humicola insolens*, *Pseudomonas pseudoalcaligenes* oder *Pseudomonas cepacia* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Die gegebenenfalls verwendeten Enzyme können, wie zum Beispiel in der europäischen Patentschrift EP 0 564 476 oder in der internationalen Patentanmeldungen WO 94/23005 beschrieben, an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Inaktivierung zu schützen. Sie werden vorzugsweise in Mengen bis zu 10 Gew.-%, insbesondere von 0,2 Gew.-% bis 2 Gew.-%, eingesetzt, wobei gegen oxidativen Abbau stabilisierte Enzyme besonders bevorzugt sind.

[0143] Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> liefernden Verbindungen haben das Natriumperborat-trahydrat, Natriumperboratmonohydrat und das Natriumpercarbonat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Persulfate und Mischsalze mit Persulfaten, wie die unter der Handelsbezeichnung CAROAT® erhältlichen Salze, Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> liefernde persäure Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelainsäure, Diperdodecandisäure oder Phthaliminopersäuren wie Phthalimino-percapronsäure. Vorzugsweise werden organische Persäuren, Alkaliperborate und/oder Alkalipercarbonate, in Mengen von 0,1 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 30 Gew.-%, insbesondere 5 bis 25 Gew.-% eingesetzt.

[0144] Um beim Waschen und Reinigen bei Temperaturen von 60°C und darunter, und insbesondere bei der Wäsche-vorbehandlung eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen, können Bleichaktivatoren in die Wasch- und Reinigungs-mittelformkörper eingearbeitet oder auf die oben beschriebenen Trägermaterialien aufgebracht werden. Als Bleichakti-vatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, ein-gesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gege-benenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Te-traacetylthyldiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glycolurile, insbesondere 1,3,4,6-Tetraacetyl-glycoluril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), acylierte Hydroxycarbonsäuren, wie Triethyl-O-acetyl-citrat (TEOC), Carbonsäureanhydride, ins-besondere Phthalsäureanhydrid, Isosäureanhydrid und/oder Bernsteinsäureanhydrid, Carbonsäureamide, wie N-Me-thyldiacetamid, Glycolid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglycoldiacetat, Isopropenyl-acetat, 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran und Enolester sowie acetyliertes Sorbitol und Mannitol beziehungsweise Gemi-sche, die diese Substanzen enthalten, acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglucose (PAG), Pentaacetylfruc-tose, Tetraacetylxylose und Octaacetylactose sowie acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin bzw. Glucono-lacton, Triazol bzw. Triazolderivate und/oder teilchenförmige Caprolactame und/oder Caprolactamderivate, bevorzugt N-acylierte Lactame, beispielsweise N-Benzoylcaprolactam und N-Acetylcaprolactam. Hydrophil substituierte Acylace-tale Acyllactame können ebenfalls bevorzugt eingesetzt werden. Auch Kombinationen konventioneller Bleichaktivatoren können eingesetzt werden. Ebenso können Nitrilderivate wie Cyanopyridine, Nitrilquats, z. B. N-Alkyammoniuma-cetonitrile, und/oder Cyanamidderivate eingesetzt werden. Bevorzugte Bleichaktivatoren sind Natrium-4-(octanoyloxy)-benzolsulfonat, n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), Undecenoyloxybenzolsulfonat (UDOBs), Natriumdodecanoyloxybenzolsulfonat (DOBs), Decanoyloxybenzoesäure (DOBA, OBC 10) und/oder Do-decanoyloxybenzolsulfonat (OBS 12), sowie N-Methylmorpholinum-acetonitril (MMA). Derartige Bleichaktivatoren sind im üblichen Mengenbereich von 0,01 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 0,1 bis 15 Gew.-%, insbeson-dere 1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zusammensetzung, enthalten.

[0145] Zusätzlich zu den konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können auch sogenannte Bleichkatalysatoren enthalten sein. Bei diesen Stoffen handelt es sich um bleichverstärkende Übergangsmetallsalze bzw. Über-gangsmetallkomplexe wie beispielsweise Mn-, Fe-, Co-, Ru- oder Mo-Salenkomplexe oder -carbonylkomplexe. Auch Mn-, Fe-, Co-, Ru-, Mo-, Ti-, V- und Cu-Komplexe mit N-haltigen Tripod-Liganden sowie Co-, Fe-, Cu- und Ru-Am-minkomplexe sind als Bleichkatalysatoren geeignet.

[0146] Kosmetische Produkte, d. h. Mittel zur Haut- und Haarreinigung und -pflege können ebenfalls alle üblichen in derartigen Mitteln geeigneten Inhaltsstoffe aufweisen, wobei die Aktiv- und/oder Wirkstoffe sowohl in Form des erfin-dungsgemäßen Freisetzungs/Adsorptionssystems als auch in freier oder in Form von Mikro-/Nanokapseln enthalten sein können.

[0147] In einer weiteren Ausführungsform wird das erfindungsgemäße Freisetzungs/Adsorptionssystem in Klebstof-fen, z. B. in Zweikomponentenklebstoff eingesetzt. In dieser Ausführungsform kann das poröse Trägermaterial als Akti-vstoff eine der reaktiven Klebstoffkomponenten oder Vernetzer enthalten, wobei eine langsame Freisetzung der Vernet-zerkomponente aus dem Trägermaterial erfolgt und die Reaktion zwischen den beiden Komponenten abläuft.

[0148] Ein weiteres Einsatzgebiet eines erfindungsgemäßen Freisetzungssystems ist der Einsatz in Zweikomponenten-beschichtungsmitteln, wie Lacken etc. Auch hier ist es möglich, die beiden Lackkomponenten, von denen eine in Form des erfindungsgemäßen Freisetzungssystems vorliegt, in einer Verpackung (Darreichungsform) anzubieten.

[0149] In einer weiteren Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung ist der eingesetzte Aktivstoffe ein Farbstoff. Es wurde festgestellt, daß die Leuchtkraft von Farbstoffen intensiviert werden kann, wenn diese auf poröses Trägermaterial, insbesondere in ein Trägermaterial mit mesoporöser Struktur, eingebracht wird. Durch die Intensivierung der Leucht-kraft kann die Menge an teuren Farbstoffen in vielen Einsatzgebieten verringert werden, was zu einer Kostenersparnis

- führt. Geeignete Farbstoffe sind beispielsweise anionische Farbstoffe, z. B. anionische Nitrosfarbstoffe. Ein mögliches Färbemittel ist beispielsweise Sudanrot, Naphtholgrün (Colour Index (CI) Teil 1: Acid Green 1; Teil 2 : 10020), das als Handelsprodukt beispielsweise als Basacid® Grün 970 von der Fa. BASF, Ludwigshafen, erhältlich ist, sowie Mischungen dieser mit geeigneten blauen Farbstoffen. Als weitere Färbemittel kommen Pigmosol® Blau 6900 (CI 74160), Pigmosol® Grün 8730 (CI 74260), Basonyl® Rot 545 FL (CI 45170), Sandolan® Rhodamin EB400 (CI 45100), Basacid® Gelb 094 (CI 47005), Sicovit® Patentblau 85 E 131 (CI 42051), Acid Blue 183 (CAS 12217-22-0, CI Acidblue 183), Pigment Blue 15 (CI 74160), Supranol® Blau GLW (CAS 12219-32-8, CI Acidblue 221), Nylosan® Gelb N-7GL SGR (CAS 61814-57-1, CI Acidyellow 218) und/oder Sandolan® Blau (CI Acid Blue 182, CAS 12219-26-0) zum Einsatz.
- [0150] Als weitere Farbstoffe kommen auch die aus den Haarfärbemitteln bekannten direktziehenden Farbstoffe in Betracht. Direktziehende Farbstoffe sind üblicherweise Nitrophenylendiamine, Nitroaminophenole, Azofarbstoffe, Anthrachinone oder Indophenole. Bevorzugte direktziehende Farbstoffe sind die unter den internationalen Bezeichnungen bzw. Handelsnamen HC Yellow 2, HC Yellow 4, HC Yellow 5, HC Yellow 6, Basic Yellow 57, HC Orange 1, Disperse Orange 3, HC Red 1, HC Red 3, HC Red 13, HC Red BN, Basic Red 76, HC Blue 2, HC Blue 12, Disperse Blue 3, Basic Blue 7, Basic Blue 26, Basic Blue 99, HC Violet 1, Disperse Violet 1, Disperse Violet 4, Basic Violet 2, Basic Violet 14, Acid Violet 43, Disperse Black 9, Acid Blac 52, Basic Brown 16 und Basic Brown 17 bekannten Verbindungen sowie 1,4-Bis-(hydroxyethyl)-amino-2-nitrobenzol, 3-Nitro-4-( $\beta$ -hydroxyethyl)-aminophenol, 4-Amino-2-nitrodiphenylamin-2'-carbonsäure, 6-Nitro-1,2,3,4-tetrahydrochinoxalin, 2-Hydroxy-1,4-naphthochinon, Hydroxyethyl-2-nitro-toluidin, Pikraminsäure, 2-Amino-6-chloro-4-nitrophenol, 4-Ethylamino-3-nitrobenzoesäure und 2-Chloro-6-ethylamino-1-hydroxy-4-nitrobenzol.
- [0151] Als weitere Farbstoffe können auch die auf dem Gebiet der Haarfärbemittel als Farbstoffvorprodukte bekannten Verbindungen eingesetzt werden wie Entwickler- und Kupplerkomponenten.
- [0152] Als Entwicklerkomponenten werden üblicherweise primäre aromatische Amine mit einer weiteren, in para- oder ortho-Position befindlichen, freien oder substituierten Hydroxy- oder Aminogruppe, Diaminopyridinderivate, heterocyclische Hydrazone, 4-Aminopyrazolderivate sowie 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin und dessen Derivate eingesetzt.
- Spezielle Vertreter sind beispielsweise p-Phenylendiamin, p-Toluyldiamin, 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, p-Aminophenol, N,N-Bis(2-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 2-(2,5-Diaminophenyl)-ethanol, 2-(2,5-Diaminophenoxy)-ethanol, 4-Amino-3-methylphenol, 2-Aminomethyl-4-aminophenol, 4-Amino-2-dichthylaminomethylphenol, 2-Hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidin, 2,4-Dihydroxy-5,6-diaminopyrimidin, 2,5,6-Triamino-4-hydroxypyrimidin und 1,3-N,N'-Bis(2'-hydroxyethyl)-N,N'-bis(4'-aminophenyl)-diamino-propan-2-ol.
- [0153] Als Beispiele für Kupplerkomponenten können m-Phenylendiaminderivate, Naphthole, Resorcin und Resorcinderivate, Pyrazolone und m-Aminophenolderivate genannt werden. Als Kupplersubstanzen eignen sich insbesondere 1-Naphthol, 1,5-, 2,7- und 1,7-Dihydroxynaphthalin, 5-Amino-2-methylphenol, m-Aminophenol, Resorcin, Resorcinomonomethylether, m-Phenylendiamin, 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-5, 2,4-Dichlor-3-aminophenol, 1,3-Bis-(2,4-diaminophenoxy)-propan, 2-Chlor-resorcin, 4-Chlor-resorcin, 2-Chlor-6-methyl-3-aminophenol, 2-Amino-3-hydroxypyridin, 2-Methylresorcin, 5-Methylresorcin und 2-Methyl-4-chlor-5-aminophenol.
- [0154] In einer möglichen Ausgestaltung dieser Ausführungsform weisen die Oberflächen des Trägermaterials reaktive Gruppen auf, die mit entsprechenden Gruppen in den Farbstoffmolekülen reagieren können, so daß die Farbstoffe auf dem Trägermaterial verankert ist.
- [0155] In einer weiteren Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung wird der Aktiv- und/oder Wirkstoff aus der Umgebung adsorbiert. In dieser Ausführungsform entfernt das Trägermaterial unerwünschte Substanzen aus der Umgebung, z. B. Geruchsstoffe, Schmutz, Haut- und Haarfett, Sebum usw. Wird das erfindungsgemäße System als Wäschebehandlungsmittel, z. B. in einem Spülgang eingesetzt und bleibt auf den Textilien, kann die Wiederanschmutzung verzögert werden.
- [0156] In einer weiteren Ausführungsform wird das erfindungsgemäße Freisetzungssystem als Beschichtung auf Oberflächen, z. B. auf Keramiken, Blechen, etc. die ggf. bereits vorbehandelt oder lackiert sein können, eingesetzt. Eine solche Beschichtung kann z. B. als Farbbeschichtung, Korrosionsschutz und/oder Imprägnierung etc. dienen. Das Freisetzungssystem kann dazu auch in Form eines (dünnen) Films durch eine Reaktion direkt auf der Oberfläche erzeugt werden. In dieser Ausführungsform kann das poröse Trägermaterial als Aktivstoff reaktiven Komponenten oder Antioxidantien oder Katalysatoren etc. pp. enthalten, wobei eine langsame Freisetzung der Reaktivkomponente aus dem Trägermaterial an die Oberfläche erfolgt und die Reaktion zwischen der Oberfläche und einer weiteren Komponente oder Beschichtung abläuft.

#### Beispiele

- [0157] Zur Herstellung eines mesoporösen Trägermaterials HEM-1 wurden 400 g Wasser, 10 g Cetyltrimethylammoniumbromid (Aldrich), 100 g konzentrierte Salzsäure und 45 g Tetraethylorthosilikat bei 35°C unter Rühren vermischt. Es bildete sich ein feiner Niederschlag, der eine hexagonale Anordnung der Poren mit einem Durchmesser von ca. 3,6 nm aufwies (s. Abb. 1, 2, 3).
- [0158] Zur Herstellung eines weiteren mesoporösen Trägermaterials HEM-2 wurden 400 g Wasser, 36 g Dehyquart A (Cognis), 100 g konzentrierte Salzsäure und 45 g Tetraethylorthosilikat bei 35°C unter Rühren vermischt. Es bildete sich ein feiner Niederschlag, der eine hexagonale Anordnung der Poren mit einem Durchmesser von ca. 3,9 nm aufwies.
- [0159] Zur Herstellung eines weiteren mesoporösen Trägermaterials HEM-3 wurden 960 g Wasser, 16 g Pluronic P 123 (BASF), 52 g konzentrierte Salzsäure und 37 ml Tetraethylorthosilikat bei 35°C unter Rühren vermischt. Es bildete sich ein feiner Niederschlag, der eine hexagonale Anordnung der Poren mit einem Durchmesser von ca. 10,6 nm aufwies (s. Abb. 4).
- [0160] Zur Herstellung eines mesoporösen Trägermaterials HEM-4 mit darin eingeschlossenem Farbstoff wurden 400 g Wasser, 10 g Cetyltrimethylammoniumbromid, 100 g konzentrierte Salzsäure, 0,6 g Sudan Rot und 45 g Tetraethylorthosilikat bei 35°C unter Rühren vermischt. Es bildete sich ein feiner Niederschlag, der eine hexagonale Anord-



nung der Poren mit einem Durchmesser von ca. 3,9 nm aufwies.

[0161] Zur Herstellung eines mesoporösen Trägermaterials HEM-5 mit darin eingeschlossenem Duftstoff wurden 400 g Wasser, 10 g Cetyltrimethylammoniumbromid, 100 g konzentrierte Salzsäure, 1 g Diphenylether und 45 g Tetraethylorthosilikat bei 35°C unter Rühren vermischt. Es bildete sich ein feiner Niederschlag, der eine hexagonale Anordnung der Poren mit einem Durchmesser von ca. 4,2 nm aufwies.

[0162] Zur Herstellung eines mesoporösen Trägermaterials mit darin eingeschlossenem antibakteriellen Wirkstoff HEM-6 wurden 960 g Wasser, 16 g Pluronic P 123 (BASF), 52 g konzentrierte Salzsäure, 2 g Phenol und 37 ml Tetraethylorthosilikat bei 35°C unter Rühren vermischt. Es bildete sich ein feiner Niederschlag, der eine hexagonale Anordnung der Poren mit einem Durchmesser von ca. 11,4 nm aufwies (s. Abb. 1).

#### Immobilisierung von Enzymen

[0163] Zur Herstellung eines organisch modifizierten mesoporösen Trägermaterials HEM-7 zur Immobilisierung von Enzymen wurden 400 g Wasser, 10 g Cetyltrimethylammoniumbromid, 100 g konzentrierte Salzsäure, 4 g Aminopropyltriethoxysilan und 41 g Tetraethylorthosilikat bei 35°C unter Rühren vermischt. Es bildete sich ein feiner Niederschlag, der eine hexagonale Anordnung der Poren mit einem Durchmesser von ca. 3,7 nm aufwies. Der Niederschlag wurde mit Ethanol gewaschen und im Trockenofen getrocknet.

[0164] Zur Herstellung eines weiteren organisch modifizierten mesoporösen Trägermaterials HEM-8 wurden 960 g Wasser, 16 g Pluronic P 123 (BASF), 52 g konzentrierte Salzsäure, 4 g Aminopropyltriethoxysilan und 33 ml Tetraethylorthosilikat bei 35°C unter Rühren vermischt. Es bildete sich ein feiner Niederschlag, der eine hexagonale Anordnung der Poren mit einem Durchmesser von ca. 10,8 nm aufwies. Der Niederschlag wurde mit Ethanol gewaschen und im Trockenofen getrocknet.

[0165] Die Immobilisierung von Enzymen (z. B. Papain, Trypsin, Ovalbumin, Conalbumin, Cytochrom C, Peroxidase etc.) in den silikatischen Trägermaterialien (HEM-1, HEM-7, HEM-8) erfolgt durch Adsorption in einer Pufferlösung bei definiertem pH. Der Nachweis der Adsorption erfolgt mit Hilfe von UV-Spektroskopie. Z. B. wurden 5 mg Conalbumin bei pH 7,0 in einem 0,005 M Phosphatpuffer bei 4°C 2 h lang unter Schütteln an 0,25 g HEM-7 adsorbiert. Die Adsorptionseigenschaften hängen sowohl von der Porengröße des Trägermaterials als auch dem Molekulargewicht der Enzyme ab. In HEM-1 konnten Cytochrom C bei pH-Werten > 7 sowie Papain und Trypsin bei pH-Werten < 7 absorbiert werden. Peroxidase konnte hingegen nicht immobilisiert werden. In HEM-8 konnte Conalbumin und Ovalbumin immobilisiert werden. Es wurde weiterhin festgestellt, dass eine Silanisierung der Porenwände mit Octadecyltrichlorsilan (1% in Toluol) nach Adsorption der Enzyme mit Octadecyltrichlorsilan zur einer Verzögerung der Freisetzungskinetik führte. Auch eine nachträgliche Behandlung von mit Enzymen adsorbiertem HEM-1 mit Aminopropyltriethoxysilan (5% in Methylenchlorid) führte zu einer Verzögerung der Freisetzungskinetik der Enzyme.

#### Kovalente Modifizierung von mesoporösen Silikaten

[0166] Die organisch modifizierten mesoporösen Trägermaterialien vom Typ HEM-7 und HEM-8 können durch reaktive Verankerung mit einem entsprechend funktionalisierten Farbstoff, Duftstoff oder anderen Wirk- und Aktivstoffen auch kovalent verbunden werden. Dazu wird das aminopropyl-modifizierte Silikat in einem geeigneten Lösungsmittel mit dem reaktiven Wirk- oder Farbstoff umgesetzt.

#### Test der mattierenden Eigenschaften von Silikaten

[0167] Gelgrundlage bestehend aus Wasser, Glycerincarbonat und Carbopol ETD 2001 wird jeweils mit 1% Silikat HEM-1 bzw. 1% Talkum versetzt. Von diesen Gelen wird in einem Halbseitentestverfahren jeweils 50 mg auf die rechte Stirnhälfte aufgetragen, während links ein Placebo (bestehend aus Wasser, Glycerincarbonat und Carbopol ETD 2001) aufgetragen wird. Anschließend wird in einem Messzeitraum von 5 Stunden die Glanzabnahme der Haut bildanalytisch bestimmt.

#### Patentansprüche

1. System für die Freisetzung von Aktiv- und/oder Wirkstoffen, **dadurch gekennzeichnet**, dass es ein mesoporöses Trägermaterial enthält, in welches ein oder mehrere Aktiv- und/oder Wirkstoffe eingebracht sind beziehungsweise eingebracht werden können.

2. System nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Wirk- und/oder Aktivstoffe ausgewählt sind aus Duftstoffen, Farbstoffen und Fluoreszenzmitteln, Tensiden, waschaktiven Substanzen, Bleichmitteln, Bleichaktivatoren, UV-Schutzstoffen, Polymeren, Schauminhibitoren, Vergrauungsinhibitoren, anorganischen Salzen, Hydrotopen, Silikonölen, Soil-release-Verbindungen, optischen Aufhellern, Vergrauungsinhibitoren, Einlaufverhinderern, Knitterschutzmitteln, Farbübertragungsinhibitoren, antimikrobiellen Wirkstoffen, Germizide, Fungizide, Antioxidantien, Korrosionsinhibitoren, Fettstoffe, Lecithin, Konservierungsmittel, Perlglanzmittel oder deren Gemische enthalten sein. Weiterhin können die Mittel Elektrolyte enthalten, vorzugsweise Natrium-, Magnesium- oder Calciumchlorid, sowie pH-Stellmittel, wie organische oder anorganische Säuren, Pharmazeutika, antibakterielle Substanzen, Biozide, Enzyme, Klebstoffkomponenten, wie Amine, kosmetische Wirkstoffe, wie Vitamine, rückfettende Substanzen, Öle, Kräuter- und Pflanzenextrakte, Mittel zur Textilpflege und Vor- oder Nachbehandlung bei der Wäsche und Reinigung, wie Weichspülkomponenten, Antistatika, Bügelhilfsmittel, Phobier- und Imprägniermittel, Quell- und Schiebefestmittel, Appreturmitteln, sowie beliebigen Gemischen der voranstehenden.

3. System nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Trägermaterialien oxidische Materialien der Elemente Si, Al, B, Ge sowie der Gruppen IIIa, IIb, IVb, Vb, VIb des Periodensystems der Elemente Be, Sn, Pb, Bi,

Co, Fe, Co, Ne, Ce, Mn oder Gemische davon eingesetzt werden.

4. System nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Freisetzung der eingebrachten Aktiv- und/oder Wirkstoffe durch die Porenstruktur des Materials gesteuert wird.

5. System nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberfläche des porösen Trägermaterials funktionelle Gruppen aufweist.

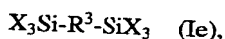
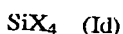
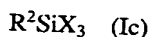
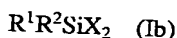
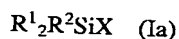
6. System nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass Aktiv- und/oder Wirkstoffe über die funktionellen Gruppen an der Oberfläche des Trägermaterials gebunden sind.

7. Verfahren zur Herstellung eines Systems für die kontrollierte Freisetzung von Wirkstoffen, dadurch gekennzeichnet, dass eine hydrolysierbare Oxidvorstufe in Gegenwart von Tensiden und ggf. Wirk- und/oder Aktivstoffen der Hydrolyse unterworfen wird.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Oxidvorstufe ausgewählt ist aus hydrolysierbaren Verbindungen der Elemente Si, Al, B, Ge, Be, Sn, Pb, Bi, Co, Fe, Co, Ne, Ce, Mn sowie Elementen der Gruppen IIIa, IVb, Vb, VIb des Periodensystems Gemischen davon.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Oxidvorstufe ausgewählt ist aus Alkylsilanen, Alkoxysilanen, Alkylalkoxysilanen, Organoalkoxysilanen, wobei als Reste neben den Alkylgruppen, auch Allyl-, Aminoalkyl-, Hydroxyalkylgruppen usw. gebunden sein können.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß als Oxidvorstufe Organosilane mit den allgemeinen Formeln Ia bis Id eingesetzt werden,



in denen  $R^1$  einen einwertigen, gegebenenfalls halogensubstituierten und gegebenenfalls durch Ethersauerstoffatome unterbrochenen Kohlenwasserstoffrest mit jeweils 1 bis 18 Kohlenstoffatomen oder ein Wasserstoffatom bedeutet,  $R^2$  die Bedeutungen von  $R^1$  hat oder einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen je Rest, der durch eine oder mehrere Gruppen der Formeln  $-NR^1$ ,  $-S-$ ,  $-O-$ ,  $-CO-O-$  unterbrochen sein kann und der mit ein oder mehreren Gruppen der Formeln  $-SH$ ,  $-OH$ ,  $-NR^1_2$ ,  $-Cl$ ,  $-COOH$ ,  $-O-CO-CR^3=CH_2$  substituiert sein kann, darstellt,  $R^3$  ein zweiwertiger Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder die Phenylengruppe ist und  $X$  eine Gruppe  $-OR^4$ , eine Acetoxy-, Amino-, Säureamid, Oximinogruppe oder ein Chloratom bedeutet,  $R^4$  ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen je Rest, der durch Ethersauerstoffatome unterbrochen sein kann, bedeutet.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Tenside kationische Tenside sind, die ausgewählt sind aus quartären Ammoniumverbindungen, quaternäre Imidazoliniumverbindungen, protonierten Alkylaminverbindungen, quaternisierten Proteinhydrolysaten, Polyquaternium-Polymeren, kationischen quaternären Zuckerderivaten, kationischen Alkylpolyglucoside, kationischen Polyacrylaten, Copolymeren von PVP und Dimethylaminomethacrylat, Copolymeren von Vinylimidazol und Vinylpyrrolidon, Aminosilicon-polymeren und -copolymeren, polyquaternierten Polymeren, kationischen Biopolymeren auf Chitinbasis und deren Derivate, kationischen Silikonölen, Alkylamidoaminen, quaternären Esterverbindungen sowie beliebigen Gemischen der voranstehenden.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Tenside nichtionische Tenside sind, die ausgewählt sind aus der Gruppe alkoxylierten Fettalkohole, wie Fettalkoholpolyethylenglycolether, Fettalkoholpolyethylen/polypropylenglycolether und Mischether, die ggf. endgruppenverschlossen sein können, Copolymeren aus Ethylenoxid und Propylenoxid, Hydroxyalkylpolyethylenglycolethern, Alkylglykosiden, Aminoxiden, Fettsäurealkanolamiden, Polyhydroxyfettsäureamiden sowie beliebigen Gemischen der voranstehenden.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass es in saurem oder alkalischem Milieu durchgeführt wird.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren in Gegenwart des Wirk- und/oder Aktivstoffs durchgeführt wird.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 14 dadurch gekennzeichnet, dass die Porenstruktur der gebildeten Trägermaterialien mit funktionellen Gruppen modifiziert wird.

16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Aktiv- und/oder Wirkstoffe über die funktionellen Gruppen an das Trägermaterial gebunden sind.

17. Verwendung des Systems nach einem der Ansprüche 1 bis 6 in Wasch- und Reinigungsmitteln, in Mitteln zur Haut- und Haarreinigung und -pflege, auf Oberflächen, in Klebstoffen, in Farbstoffpartikeln, Kosmetika, Schampons, Conditioner, (Raum)beduftungsmitteln, WC-Gelen, Spachtelmassen, Fugenmassen, Füllstoffen, Klebebändern, Duftkerzen und auf Oberflächen.

18. Verwendung des Systems nach einem der Ansprüche 1 bis 6 zur Adsorption von Gerüchen, Anschmutzungen, Haut- und Haar fett, Sebum.

19. Mittel zur Pflege und Reinigung der Haut, das übliche in solchen Mitteln enthaltene Komponenten enthält, dadurch gekennzeichnet, dass ferner ein Freisetzungssystem aus einem mesoporösen Trägermaterial und einem oder mehreren darauf aufgebracht Wirk- und/oder Aktivstoffe enthalten ist.



# DE 100 21 165 A 1

20. Mittel zur Pflege und Reinigung der Haut, das übliche in solchen Mitteln enthaltene Komponenten enthält, dadurch gekennzeichnet, dass es ein mesoporöses Trägermaterial enthält, das ggf. einen oder mehrere darauf aufgebraachte Wirk- und/oder Aktivstoffe aufweist, das dazu geeignet ist Substanzen, die sich auf der Haut befinden bzw. von dieser abgesondert werden, aufzunehmen.

21. Wasch- und Reinigungsmittel, enthaltend übliche Inhaltsstoffe, dadurch gekennzeichnet, dass es ein Freisetzungssystem aus einem mesoporösen Trägermaterial und einen oder mehrere darauf aufgebraachte Wirk- und/oder Aktivstoffe enthält. 5

22. Wasch- und Reinigungsmittel, enthaltend übliche Inhaltsstoffe, dadurch gekennzeichnet, dass es ein mesoporöses Trägermaterial aufweist und dazu geeignet ist, Substanzen, die sich auf dem zu reinigenden Substrat befinden, aufzunehmen. 10

23. Oberflächenbeschichtung enthaltend eine System nach einem der Ansprüche 1 bis 6.

24. Oberflächenbeschichtung nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, daß die Ausführungsform wird das erfindungsgemäße Freisetzungssystem als Farbbeschichtung, Korrosionsschutz und/oder Imprägnierung eingesetzt wird. 15

---

Hierzu 4 Seite(n) Zeichnungen

---

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -

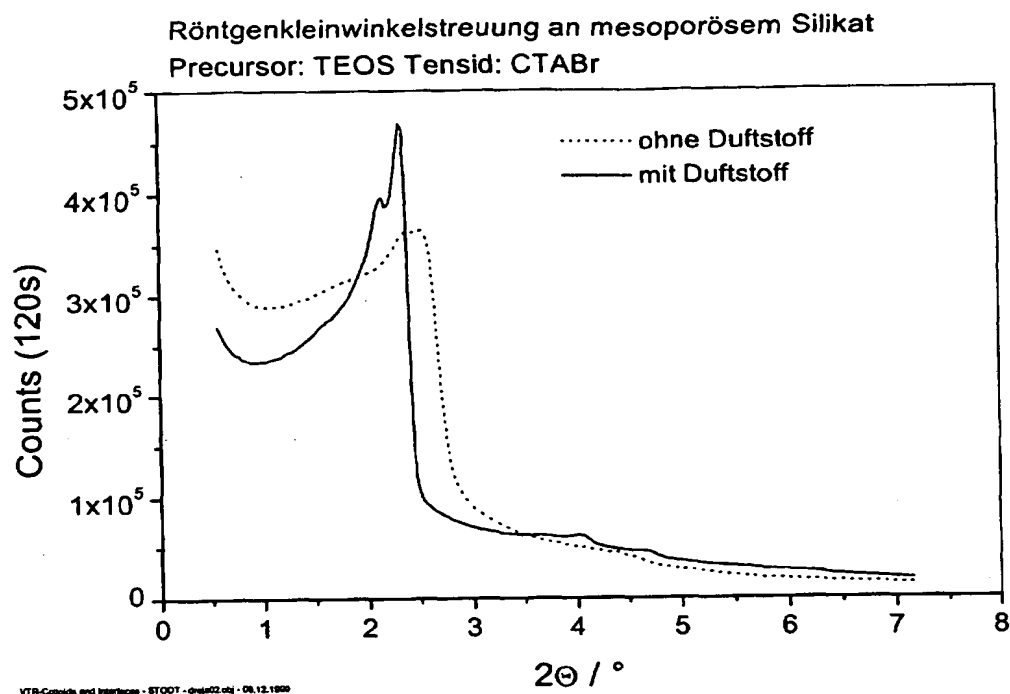


Abb. 1: SAXS-Streukurven der Anätze HEM-1 und HEM-5 im Vergleich

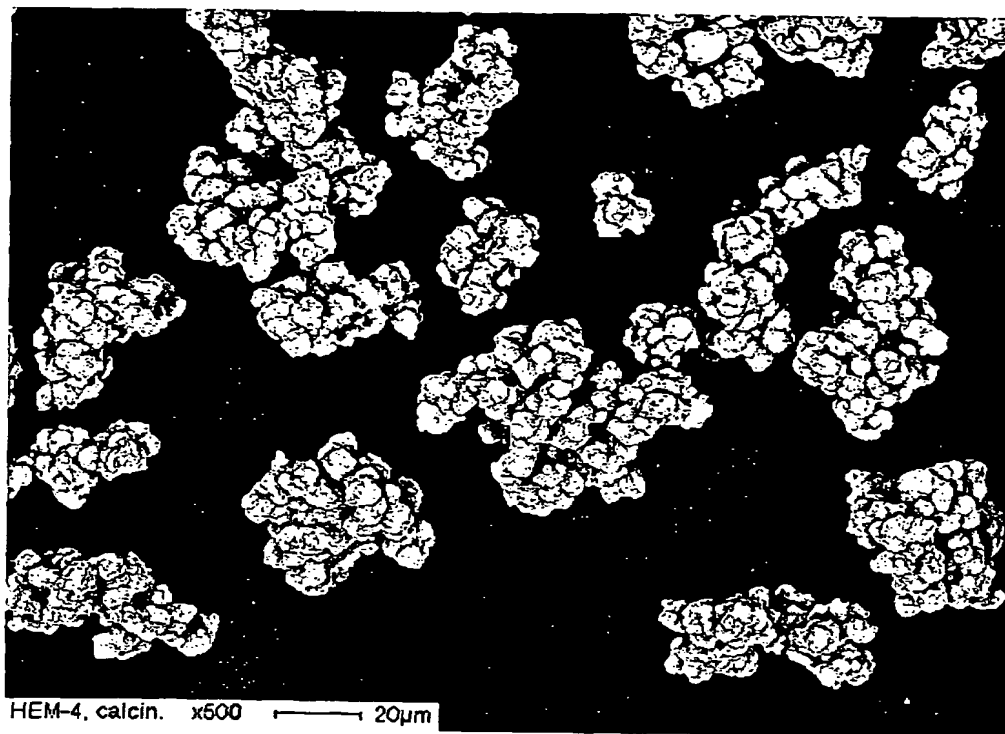
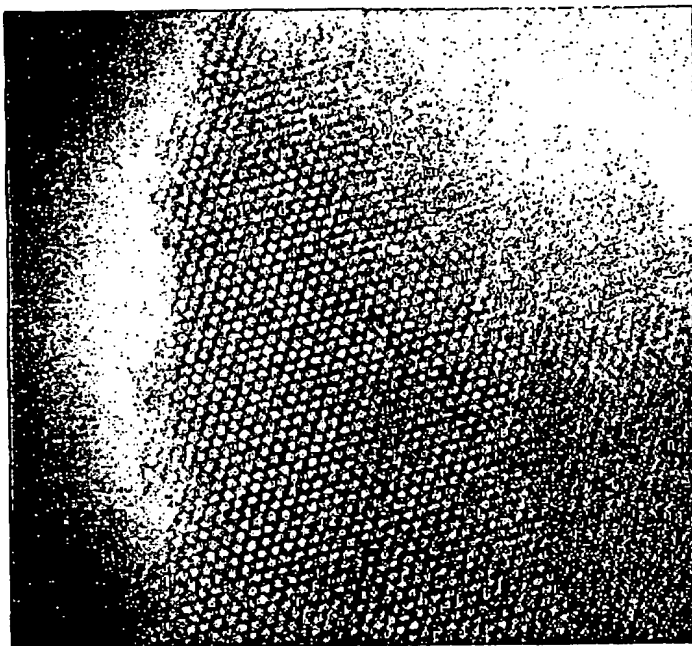


Abb. 2: Partikelmorphologie von HEM-1 im Rasterelektronenmikroskop



**Abb. 3: Hexagonale Porenstruktur von HEM-1**



**Abb. 4: Hexagonale Porenstruktur von HEM-3**

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

